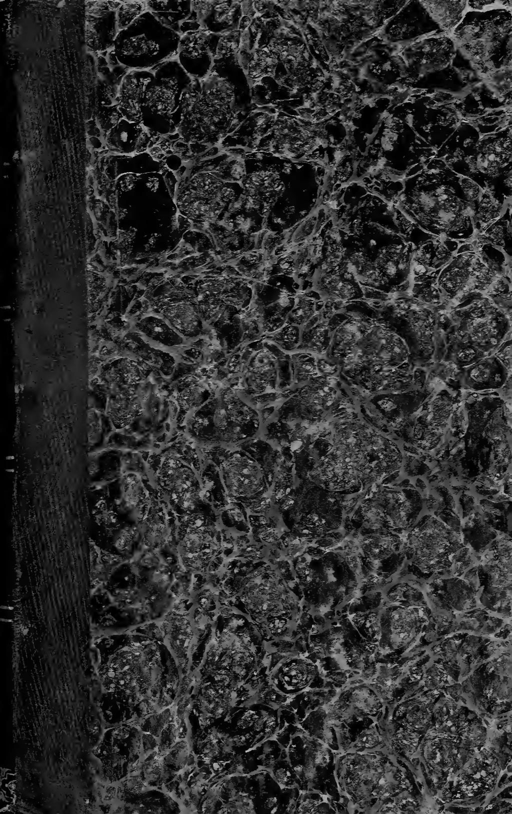
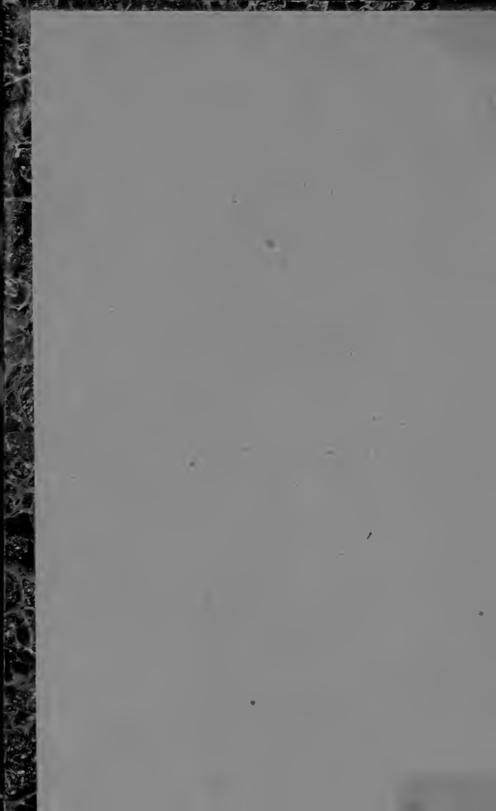








F-4

TRAITÉ

DE

CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS

PAR

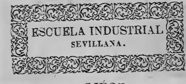
M. DUMAS

MEMBRE DE L'INSTITUT ROYAL (ACADÉMIE DES SCIENCES) ET DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE
DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
ET A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES.

Membre de la Société royale de Londres, et de l'Academie des sciences de Stockholm,
Correspondant des Académies de Berlin, de Turin, de St-Pétersbourg.
etc., etc.

T. I.

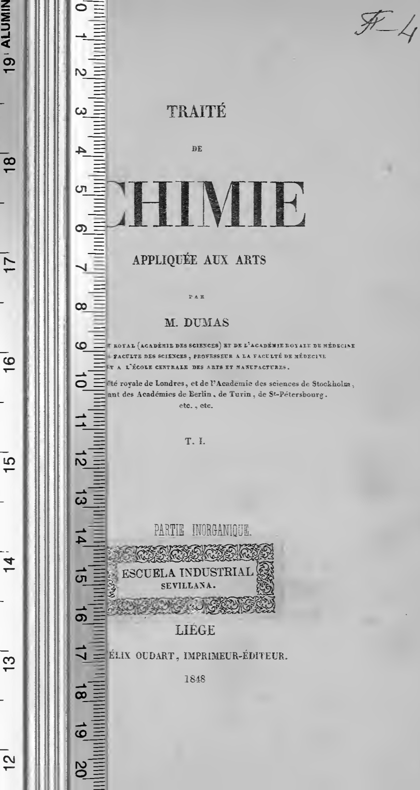
PARTIE INORGANIQUE.



LIÉGE

FÉLIX OUDART, IMPRIMEUR-ÉDITEUR.

1848



TRAITÉ

DE

CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS

PAR

M. DUMAS

[...]T ROYAL (ACADÉMIE DES SCIENCES) ET DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE
[...] FACULTÉ DES SCIENCES, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
[...]T A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES.

[...]été royale de Londres, et de l'Académie des sciences de Stockholm,
[...]ant des Académies de Berlin, de Turin, de St-Pétersbourg.
etc., etc.

T. I.

PARTIE INORGANIQUE.

LIÉGE

[F]ÉLIX OUDART, IMPRIMEUR-ÉDITEUR.

1848

A

M. LE BARON THÉNARD

MEMBRE DE L'INSTITUT.

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
ET
AU COLLÉGE DE FRANCE,
ETC., ETC.

Hommage

de Respect, de Reconnaissance
et
d'Amitié.

PRÉFACE.

Je fus chargé, il y a quelques années, par l'Administration de l'Athénée royal de Paris, de remplacer comme professeur de chimie, dans cet établissement, M. Robiquet, que ses travaux ont placé parmi les meilleurs chimistes de notre époque, et qui se trouvait forcé de renoncer à cette chaire, par suite de ses occupations scientifiques ou commerciales. Trop jeune encore, pour avoir le droit d'espérer que je lutterais avec avantage contre les souvenirs laissés par cet habile professeur, je crus nécessaire d'éviter tout rapprochement entre lui et moi. Je choisis, en conséquence, un point de vue différent du sien, et je présentai les faits dans un autre ordre. Je ne tardai point à m'apercevoir, toutefois, que dans un établissement où la masse des auditeurs ne se renouvelle pas, il faut que le professeur renouvelle son sujet. En conséquence, dès mon second cours, au lieu de me borner à la chimie générale, j'y joignis la chimie appliquée aux arts. Ce cours dura trois an-

nées. Les recherches auxquelles il m'obligea, et l'intérêt que le sujet parut inspirer, firent penser à quelques personnes que sa publication ne serait pas sans utilité.

Je pris donc l'engagement de le publier, et je le remplis aujourd'hui avec une sorte de satisfaction, en songeant que les jeunes industriels trouveront dans ce livre une réunion de faits propres à faciliter leurs études.

Beaucoup de personnes auraient pu faire un semblable ouvrage, et l'auraient fait mieux que moi; mais je suis porté à croire qu'elles auraient reculé devant le travail matériel qu'une semblable tâche entraîne.

Quoi qu'il en soit, je livre cet ouvrage au public avec l'espérance qu'il servira de point de comparaison aux jeunes chimistes répandus maintenant dans presque toutes les villes de l'Europe, et que le désir d'en rectifier les inexactitudes fera naître des publications utiles à l'industrie et utiles à ce livre lui-même, s'il devait avoir une nouvelle édition.

Beaucoup de personnes trouveront que j'ai donné trop de détails de chimie pure, que j'ai eu tort de traiter les questions d'art d'une manière théorique, enfin que j'aurais dû éviter l'emploi des atomes. A tout cela, je répondrai que ce livre s'adresse aux jeunes gens et non point aux fabricants déjà formés; que mon intention n'a point été de décrire la pratique des arts, mais bien d'en éclairer la théorie, et que ces détails scientifiques qui effarouchent les fabricants d'un certain âge ne seront qu'un jeu pour leurs enfants, quand ils auront appris dans leurs colléges un peu plus de mathématiques et un peu moins de latin, un peu plus de physique ou de chimie et un peu moins de grec.

Quoi qu'on puisse dire sur ce sujet; je pense que, pour tirer quelque profit des notions précises de la chimie dans les applications industrielles, il est indispensable de les étudier à

fond ; car les moindres détails deviennent d'un intérêt majeur, lorsque les opérations s'exécutent sur de grandes masses. Cependant, comme il serait difficile pour chaque manufacturier d'accorder la même attention à toutes les branches de la chimie pure, j'ai tâché de diviser cet ouvrage de manière à réunir dans un certain nombre de groupes, les arts qui ont quelques bases communes et l'histoire chimique des matières qui les concernent. Voici les bases de cette classification, qui m'a paru la plus simple, après bien des tâtonnements.

Le premier groupe se compose des corps non métalliques et des produits ou des arts auxquels ils donnent naissance, c'est-à-dire l'eau, les principaux acides, l'ammoniaque, l'air atmosphérique, les diverses variétés de charbon, la houille, le chauffage et l'éclairage.

Le second groupe renferme les métaux des terres et des alcalis; là se trouvent comme applications, la fabrication de quelques sels importants tels que les potasses, la soude, l'alun, le nitre et par suite la préparation de la poudre à canon. Ce groupe a l'avantage précieux de réunir, en outre, des fabrications étroitement liées entre elles, telles que celles des poteries, du verre, du strass, des émaux, enfin celle des chaux et des ciments.

Le troisième groupe contient l'histoire complète des métaux ordinaires, c'est-à-dire le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, l'étain, l'or, l'argent, le platine, etc. Leur extraction et la fabrication de leurs alliages forment une partie essentielle et nécessairement très-prépondérante de cette histoire, bien que les produits moins importants n'aient pas été négligés.

Enfin le quatrième groupe comprend tous les produits de nature organique et les applications nombreuses qui en dépendent. C'est là que se trouvent l'art de la teinture et le blanchiment, la fabrication du papier, celle de l'amidon, du sucre,

des savons, de l'alcool, des fromages, l'art du tanneur, du chapelier, etc., etc.

J'espère, en outre, qu'au moyen des généralités placées en tête de chaque fabrication importante, ou quelquefois à la fin sous forme de récapitulation, je pourrai fournir à chaque manufacturier le moyen d'étudier les principes chimiques de son industrie, quoiqu'il n'ait pas approfondi l'histoire de la chimie générale. On trouvera peut-être qu'il aurait mieux valu coordonner ces généralités et les placer en tête du premier volume. C'est ce que je n'examinerai point ici. J'ai l'expérience du mode d'enseignement auquel mon ouvrage est subordonné, et je n'ai pas celle du mode différent auquel ce changement m'aurait obligé. Je le répète encore, ce livre est un cours de chimie appliquée aux arts, auquel j'ai ajouté quelques développements, des tables numériques et les planches nécessaires à l'intelligence des matières qui s'y trouvent traitées.

AVIS.

Nous avons commencé la réimpression de cet ouvrage par la partie *organique*, parce que, comme nous l'annoncions au commencement de cette année dans notre prospectus, la partie *organique*, qui venait d'être achevée, se trouve à la hauteur de la science actuelle, et qu'elle forme à elle seule un traité complet de chimie appliquée aux substances organiques.

Quant au motif qui nous a engagé à remettre l'impression de la partie *inorganique* après celle de la partie *organique*, c'était celui de donner du nouveau à nos souscripteurs si M. Dumas en faisait entre temps, ou d'exécuter les changements que l'auteur y aurait apportés. Quoi qu'il en soit cette dernière partie est identique à la partie *inorganique* de l'édition française; nous avons profité des Erratas qui se trouvent dans les volumes de cette dernière et nous avons recouru aux sources citées à l'entête des chapitres afin que la correction fut la plus complète possible.

Félix Oudart

éditeur.

INTRODUCTION.

§ Ier. DÉFINITION GÉNÉRALE DE LA CHIMIE.

I. Lorsqu'une circonstance quelconque oblige deux masses de matière, deux corps à se toucher, nous observons divers phénomènes. S'ils sont tous les deux solides, et nous supposerons pour fixer les idées qu'on opère sur une lame de fer et sur une lame de verre dans des circonstances telles que nos instruments ou nos sens nous permettent d'apprécier qu'elles sont à des températures différentes, il suffira de les abandonner à elles-mêmes, pendant un temps plus ou moins long, pour qu'elles parviennent à un état d'équilibre dans lequel elles manifesteront l'une et l'autre la même température. Toutefois on pourra se convaincre, par un examen attentif, qu'à l'exception de cette circonstance, chacune d'elles a conservé les propriétés particulières qu'elle présentait avant l'expérience. On n'obtiendra pas de résultat plus prononcé, si l'on substitue au simple contact des moyens propres à produire la division mécanique la plus parfaite. Si l'on pulvérise un mélange de marbre et de verre, qu'on le réduise à l'état de fine poussière, chacune des parcelles ainsi obtenues présentera toujours en petit les propriétés caractéristiques de la masse dont elle provient. Le marbre et le verre resteront séparés.

Ce n'est pourtant pas ainsi que les choses se passent dans toutes les circonstances. Une lame de fer exposée à l'air humide s'altère rapidement, se recouvre d'une rouille qui dénature sa surface et en ronge le poli. Cette rouille renferme du fer, mais elle diffère de ce métal par ses propriétés chimiques, par sa forme pulvérulente, par sa couleur jaunâtre et par ses rapports avec le barreau aimanté. Cette rouille contient de l'eau, mais cette eau n'est plus liquide ; elle renferme aussi l'un des principes de l'air, mais ce corps s'est solidifié. Le contact de l'eau, de l'air et du fer a donné lieu par conséquent à une réaction par laquelle ces divers corps ont été considérablement modifiés. De même, si l'on verse du vinaigre sur un marbre poli, une ébullition lente se manifeste, le vinaigre perd sa saveur acide, et le marbre se trouve rongé plus ou moins profondément.

Ces deux grandes classes de phénomènes dus au contact se rapportent à deux branches des connaissances humaines qui présentent de fréquents rapprochements, mais qui se séparent facilement par l'ensemble des idées et des méthodes. La chimie s'occupe des contacts qui sont accompagnés d'une altération quelconque dans la composition des corps ; la physique embrasse tous les autres cas. Les variations qui surviennent dans l'arrangement ou les propriétés d'une masse de molécules similaires n'offrent donc au chimiste qu'un intérêt accessoire, tandis qu'il réserve toute son attention pour les phénomènes de contact qui déterminent la réunion ou la séparation de molécules différentes par leur nature. Il suffit de jeter un coup d'œil autour de nous, d'examiner les caractères des terrains qui forment la surface du globe, l'organisation des êtres vivants qui l'habitent, les procédés des manufactures, pour se convaincre que nous sommes environnés d'une foule de matières variées, qui sans cesse se combinent ou se désunissent de manière à produire des modifications infinies en apparence.

II. Classer ces corps d'après leur composition, étudier les lois qui régissent leurs mouvements, tel est le but de la chimie. Cette science se partage donc en deux branches. La première, purement descriptive, a pour objet l'étude extérieure de tous les corps simples ou composés ; la seconde, plus élevée dans ses méthodes et dans son objet, cherche à démêler ce qu'il y a de général dans la constitution des corps, et dans leurs actions réciproques.

Si nous étions obligés d'étudier un à un, tous les êtres qui se présentent à nous, notre mémoire fatiguée abandonnerait bientôt une pareille tâche. Heureusement il n'en est point ainsi.

Nous observons dans la nature ou nous obtenons par les expériences de nos laboratoires un certain nombre de corps qui présentent les propriétés suivantes : ils diffèrent entre eux par un ou plusieurs caractères ; ils peuvent se combiner de diverses manières, mais lorsqu'on les sépare, chacun d'eux recouvre ses propriétés primitives ; il est impossible d'en extraire par aucun moyen des matières dissemblables entre elles. C'est à ce groupe d'êtres qu'on a donné le nom de corps simples. Ils sont au nombre de cinquante et un, et toutes les autres matières proviennent de leur réunion en diverses proportions. Il en résulte qu'en mettant de côté ceux d'entre ces êtres simples que les arts n'ont pas encore trouvé l'occasion d'employer et en réunissant par groupes les combinaisons analogues qui intéressent l'industrie, il ne reste à étudier qu'un petit nombre de lois générales et quel-

ques corps simples ou composés dont l'emploi fréquent exige un examen détaillé.

III. On peut faire deux hypothèses sur le mode que les corps précédents adopteront lorsqu'une circonstance quelconque les amènera à se réunir. Les anciens philosophes avaient déjà tourné leurs spéculations sur ce sujet. Nous avons vu leurs opinions renaître avec les travaux scientifiques de notre civilisation moderne; elles ont été débattues pendant longtemps sans succès d'une manière purement théorique, mais depuis quelques années des expériences multipliées et précises ont fixé tout à fait notre choix. Dans l'une de ces suppositions, on admet que les molécules matérielles sont susceptibles d'une divisibilité infinie. La conséquence la plus prochaine de cette pensée établit que les corps doivent se combiner entre eux dans toutes les proportions imaginables. Dans l'autre hypothèse, au contraire, on considère la matière comme étant composée de particules très-petites à la vérité, mais indivisibles. En ce cas, lorsqu'une combinaison s'effectue, elle doit être considérée comme le résultat d'une juxtaposition intime entre les molécules des corps simples qui se réunissent. Chacun d'eux entre dans le composé pour un nombre de particules qui sera toujours le même dans les mêmes circonstances. Lorsque celles-ci viendront à changer s'il se produit une combinaison nouvelle, elle offrira necessairement dans sa composition des rapports simples avec celle des corps précédents. On se formerait une image précise de ce phénomène en soudant des balles de plomb avec des balles d'etain. On pourrait fixer sur une balle de plomb une, deux, trois balles d'étain, ou réciproquement sur une balle d'étain une, deux, trois, etc. balles de plomb. Si l'on reste fidèle à cette condition que les balles sont supposées insécables, le rapport des balles de chaque métal sera toujours exprimé par un nombre entier dans ces divers groupes. Cette hypothèse s'accorde si bien avec les résultats de toutes les analyses chimiques, qu'il est difficile de se former une idée juste des phénomènes naturels sans avoir étudié les preuves sur lesquelles elle se fonde et les conséquences auxquelles elle conduit. C'est ce que nous ferons plus tard avec soin.

IV. Nous verrons par la suite que lorsque deux corps différents entrent en contact, il s'établit un partage du fluide électrique; de telle sorte que l'un manifeste la présence de l'électricité positive, et l'autre celle de l'électricité négative. Ce qui se passe dans le rapprochement grossier de deux masses de matière se reproduit avec une énergie bien plus grande encore lorsque les molécules elles-mêmes viennent

à se juxtaposer pour produire une combinaison. En même temps que ce mouvement électrique se manifeste, un dégagement de chaleur plus ou moins considérable se produit, et nous en sommes témoins chaque jour, puisque la combustion du charbon, du bois, des huiles, est due à la combinaison des principes que ces matières renferment, et de l'un des gaz qui composent l'atmosphère. Pour expliquer à la fois tous ces phénomènes, et pour saisir le rapport secret qui existe entre la production de la chaleur et de la lumière, et celle d'une nouvelle combinaison, on a eu recours à diverses hypothèses basées sur les lois bien connues qui régissent les mouvements du fluide électrique. La théorie électro-chimique doit, par conséquent, expliquer en premier lieu les résultats qu'on observe lors de la réunion des molécules des corps simples; mais elle ne se borne point à cette prétention : elle veut encore rendre raison de l'union intime qui existe entre ces molécules après la combinaison, et des circonstances qui déterminent leur séparation; de telle sorte que nous n'aurions à considérer dans l'étude de la chimie qu'une série de rapports électriques entre des molécules matérielles d'un poids déterminé et d'une dimension finie. La simplicité de ce point de vue mérite une grande attention, lorsqu'on observe surtout qu'il a obtenu dès l'origine l'assentiment de tous les chimistes de l'Europe.

V. On peut donc envisager tous les phénomènes chimiques comme étant dus à l'action de certaines forces appliquées à mouvoir des molécules de matières inertes par elles-mêmes. Mais l'électricité est-elle la seule force qui intervienne avec succès dans ces phénomènes? L'expérience nous apprend que l'attraction que les corps pesants exercent les uns sur les autres, et qui sert de base à l'explication de tous les phénomènes astronomiques, n'intervient que dans un petit nombre de cas et d'une manière assez vague dans les réactions moléculaires de la matière. Mais la lumière, le calorique et surtout l'électricité exercent au contraire une influence telle dans les phénomènes qui se passent entre les molécules, qu'on peut presque dire qu'elles n'exécutent aucun mouvement sans le concours de l'un de ces trois agents.

Les opinions des physiciens sont partagées sur la constitution intime de ces trois agents. Les uns les considèrent comme des fluides particuliers, impondérables, qui par leur absence, leur présence ou leur accumulation donnent lieu aux phénomènes qui nous apparaissent. Les autres admettent l'existence d'un seul fluide impondérable, universellement répandu dans la nature, dont les mouvements variés

produisent tous les résultats que nous attribuons à la lumière, au calorique et à l'électricité. Quoi qu'il en soit de ces deux opinions, nous ne devons envisager en chimie ces trois sources d'action que comme des forces, des puissances dont il nous importe peu de connaître la nature, pourvu que nous puissions observer les lois qui les régissent ou du moins apprécier ce qu'il y a de général dans leur influence.

VI. La constitution intime des molécules matérielles n'est pas mieux connue. Elle a été l'objet de quelques hypothèses de la part des physiciens, mais il semble qu'on ait renoncé pour le moment à ces spéculations prématurées et qu'on attende des observations ou des expériences propres à éclairer ce sujet délicat avant de renouveler des tentatives de ce genre. Nous ne connaissons donc ni la forme, ni le volume, ni la couleur de ces molécules ; nous ne savons pas quelles sont les lois qui président à leur arrangement lorsqu'elles se groupent, mais l'expérience prouve qu'elles sont toutes pesantes. Cette propriété les distingue de la lumière, de la chaleur et de l'électricité qui sont impondérables.

La marche que nous avons à suivre se trouve donc tracée d'elle-même par les idées générales que nous venons d'énoncer. Nous examinerons les procédés mis en usage pour connaître le poids des particules dernières de la matière, et les principaux théorèmes de la théorie atomistique. Nous chercherons à définir l'influence que la cohésion exerce dans les rapports des molécules matérielles. Nous étudierons ensuite l'électricité, le calorique et la lumière dans leurs rapports avec les phénomènes chimiques, et nous passerons enfin, après ces préparations préliminaires, à l'examen détaillé des corps qui sont employés dans les travaux de l'industrie.

§ II. DIVERS ÉTATS DE LA MATIÈRE.

VII. La matière se présente à nous sous trois états dont il est facile de se former une idée. A chaque instant l'eau nous offre un exemple de la facilité avec laquelle le même corps passe de l'une de ces modifications à l'autre.

Nous connaissons en effet de l'eau solide à l'état de glace ou de neige, de l'eau liquide et de l'eau à l'état de vapeur invisible. C'est sous cette dernière forme que l'eau se trouve dans l'atmosphère. Pour s'en convaincre, il suffit de suivre la marche de l'ébullition de ce liquide. On voit d'abondantes vapeurs sortir du vase qui le renferme; ces vapeurs s'élèvent plus ou moins vite, leur couleur blanchâtre s'efface peu à

peu; bientôt elles disparaissent dans l'air environnant, comme si l'être qui leur donne naissance se trouvait subitement détruit. Il n'en est pas ainsi toutefois, et l'on peut le démontrer sans difficulté. Qu'on remplisse un vase en verre, de glace pilée ou d'eau froide à 2° ou 3°, et qu'après l'avoir fermé et avoir essuyé sa surface extérieure, on le transporte dans un lieu dont la température soit de 20° ou 25°, par exemple. A l'instant même, ses parois se couvriront d'une rosée abondante, bien que l'air ambiant soit en apparence parfaitement sec et d'une transparence complète.

L'eau peut donc exister à l'état solide, à l'état liquide et à l'état de vapeur ou de *gaz*.

VIII. Un grand nombre de corps offrent comme l'eau la propriété de se présenter sous ses trois formes. D'autres n'ont été vus qu'à l'état solide; tel est le bois; si on essaie de le fondre en le chauffant, il éprouve des altérations profondes et change complétement de nature. D'autres n'ont été vus qu'à l'état solide ou liquide, tel est l'or; il peut être fondu par l'action de la chaleur, mais il ne passe point à l'état de vapeur. D'autres ne peuvent exister qu'à l'etat liquide ou gazeux, tel est l'esprit de vin; refroidi très-fortement, son état ne change pas; mais chauffé même légèrement, il disparaît tout entier à la manière de l'eau. Il en est enfin qui ne se présentent jamais qu'à l'état de vapeur ou de gaz. Ces corps sont peu nombreux; mais l'atmosphère qui nous environne en offre un exemple. Quelle que soit l'intensité du froid auquel il est soumis, il conserve sa forme habituelle. Dans les circonstances ordinaires, les corps solides sont les plus nombreux à la surface du globe, les liquides viennent ensuite, et le nombre des gaz est de beaucoup le moindre, car il ne s'élève guère qu'à 25° ou à peu près. Sous ces trois formes, la matière présente des propriétés générales qu'il est nécessaire de connaître, à cause des applications fréquentes qu'on en fait en chimie; mais il nous suffit d'indiquer ici cette nécessité. Les ouvrages élémentaires de physique peuvent seuls traiter ces questions avec le développement qu'elles méritent. Nous supposerons dans tout le cours de cet ouvrage que toutes les notions générales de physique pure sont connues du lecteur.

IX. Ainsi, nous admettons que les variations de la cohésion ou de la force qui unit les molécules similaires a déjà été étudiée dans les divers états de la matière. Nous admettons aussi que le lecteur connaît les lois générales des phénomènes qui accompagnent l'action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité et de la pression sur les corps pris

à l'état solide, liquide ou gazeux. Enfin, nous regardons aussi comme connus quelques instruments de physique, dont les chimistes font usage assez fréquemment, tels que les machines électriques, la pile de Volta, etc.

En bornant le plan de cet ouvrage à l'exposition des phénomènes produits par des forces que nous supposons déjà connues, nous n'avons pas voulu néanmoins rejeter toute étude relative à l'influence de ces forces dans les réactions chimiques. Nous y reviendrons plus loin ; mais nous limiterons soigneusement cette étude à l'exposition pure et simple de cette influence.

Après avoir établi que la matière est essentiellement pesante, qu'elle se distingue en deux grandes classes, les corps réputés simples ou du moins indécomposables, et les corps composés ; enfin, que ces corps, tant composés que simples, peuvent affecter trois états différents et se présenter à nous sous forme gazeuse, liquide ou solide, il est nécessaire, avant d'aller plus loin, de définir les mots particuliers au langage des chimistes.

§ III. NOMENCLATURE.

X. Toutes les sciences d'observation présentent des variations successives et graduelles dans l'esprit de leur nomenclature. Celle-ci, devant toujours offrir un tableau fidèle de l'état de nos connaissances, subit des modifications continuelles et d'autant plus fréquentes, que les recherches des expérimentateurs ou des observateurs sont elles-mêmes plus nombreuses et plus efficaces. La nomenclature des composés et leur classification doivent donc avoir entre elles des rapports intimes qu'il est impossible d'éviter. De même que la manière la plus heureuse de grouper ces corps, consiste à réunir ceux qui offrent le plus grand nombre de propriétés communes ; de même aussi les dénominations les meilleures sont celles qui présentent tout à coup à l'esprit le résumé des caractères propres à chacun d'eux. On observe déjà cette tendance dès les premières époques de la chimie. Chaque nom se rapportait à des circonstances tirées de l'histoire du corps auquel il était donné, mais le caprice du nomenclateur déterminait seul le choix du point de vue particulier auquel il accordait la préférence.

Les corps simples sont aujourd'hui les seuls dont le nom soit indépendant de toute règle. A l'époque de la formation de notre nouvelle nomenclature on a voulu les rendre significatifs, mais il en résultait quelque confusion dans les dérivés. Ils sont au nombre de cinquante et un.

XI. On sépare en deux classes les corps simples. La première comprend ceux qui sont gazeux et ceux qui, étant solides, sont mauvais conducteurs de l'électricité, transparents en général et privés de l'éclat métallique. Ce sont les *corps non-métalliques*, savoir :

Azote, Bore, Brôme, Carbone, Chlore, Fluor, Hydrogène, Iode, Oxigène, Sélénium, Silicium, soufre.

La seconde comprend ceux qui sont doués de l'éclat métallique et qui d'ailleurs sont bons conducteurs de l'électricité ou du calorique et en outre généralement opaques. Jusqu'à présent on n'en connaît aucun qui soit gazeux à la température ordinaire. Ce sont les *métaux*, savoir :

Aluminium, Antimoine, Argent, Arsenic, Barium, Bismuth, Cadmium, Calcium, Cerium, Chrôme, Cobalt, Columbium, Cuivre, Étain, Fer, Glucinium, Iridium, Lithium, Magnésium, Manganèse, Mercure, Molybdène, Nickel, Or, Osmium, Palladium, Phosphore, Platine, Plomb, Potassium, Rhodium, Sodium, Strontium, Tellure, Titane, Tungstène, Urane, Yttrium, Zinc, Zirconium.

Il est facile de voir que pour le plus grand nombre, ces noms sont tirés de circonstances purement arbitraires ou puisés dans le langage vulgaire. Il n'en est point ainsi des expressions employées à désigner les composés qu'ils peuvent former par leur réunion.

Je suivrai presque toujours dans cette ouvrage une règle qui se trouve ordinairement d'accord avec la nomenclature déjà en usage, et qui présente en outre l'avantage de rattacher à une idée de grande importance en chimie la dénomination de chaque composé. Elle consiste à placer dans les noms multiples celui de chaque principe dans l'ordre de son pouvoir électro-négatif. Ou, en d'autres termes, si l'on suppose un composé soumis au courant de la pile, le corps qui se rend au pôle positif détermine le genre, et celui qui se dirige au pôle négatif l'espèce. Cette règle ne présente aucune difficulté dans l'application lorsqu'il est question de composés binaires. Elle devient d'un emploi plus difficile dans les combinaisons plus compliquées et je serai forcé quelquefois de m'en départir pour éviter d'introduire dans le langage des mots nouveaux qui embarrasseraient le lecteur; mais ces cas sont heureusement assez rares.

XII. Avant de passer à l'exposition des principes de la nomenclature, nous devons définir quelques termes généraux. On distingue parmi les divers composés des *acides*, des *bases* et des *sels*.

Les sels sont des composés formés par l'union de deux corps déjà composés eux-mêmes. Quand on soumet les sels

à l'action de la pile, ils se détruisent ; les deux composés qui les forment se séparent, l'un d'eux se rend au pôle positif et l'autre au pôle négatif. Celui d'entre eux qui s'est porté au pôle positif est un acide ; l'autre est une base.

Nous appelons *indifférents* les composés qui ne jouent jamais le rôle de base ou le rôle d'acide, et ceux qui jouent l'un ou l'autre rôle en beaucoup d'occasions.

Car nous observons que les propriétés des bases, ainsi que celles des acides, ne sont pas absolues et que le même corps peut souvent jouer le rôle de base à l'égard d'un composé et le rôle d'acide à l'égard d'un autre.

Il est évident que dans les sels le nom de l'acide doit déterminer le genre et que celui de la base doit servir à définir l'espèce.

XIII. L'oxigène va nous fournir le moyen d'étudier la règle précédente dans toutes ses modifications. Les corps dont il fait partie jouissent le plus souvent de la propriété de se combiner entre eux, et le plus grand nombre des composés connus appartient soit aux combinaisons binaires de l'oxigène, soit aux combinaisons des corps oxigénés. Cette circonstance engagea les auteurs de la nomenclature moderne à lui donner une importance exclusive, et nous sommes obligés de suivre leur exemple, jusqu'à ce que d'un commun accord les chimistes actuels aient remanié la nomenclature tout entière. Toutefois nous retrouvons ici l'application de notre règle générale avec une précision parfaite.

Les combinaisons formées par deux corps oxigénés, étant soumises à l'action de la pile, peuvent se décomposer de deux manières. Si la pile est forte on obtient à chacun des pôles les corps simples qui font partie de la combinaison, mais lorsqu'elle est faible, les deux corps oxigénés se séparent sans éprouver d'altération ultérieure. L'un d'eux, celui qui se rend au pôle positif, présente des propriétés *acides* caractérisées par une saveur aigre et par la faculté de rougir la teinture de tournesol ; l'autre, celui qui se rend au pôle négatif, manifeste au contraire, s'il est soluble, des propriétés *alcalines*, caractérisées par une saveur urineuse et par la faculté de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie.

Les corps oxigénés qui se rendent au pôle positif sont désignés par le nom d'*acide*.

Les autres prennent le nom d'*oxides*, et par extension on a donné cette dénomination à des corps incapables de produire des combinaisons avec les acides, et qui ne présentent ni propriétés acides, ni propriétés alcalines. Tel est l'*oxide de carbone*.

XIV. Le nom des acides se forme en donnant une terminaison particulière au nom du corps qui s'y trouve combiné avec l'oxigène.

On croyait autrefois qu'un corps en s'unissant à l'oxigène ne pouvait donner naissance qu'à deux acides au plus, et le plus oxigéné fut caractérisé par une terminaison en *ique*, l'autre par une terminaison en *eux*. *Acide sulfurique*, acide du soufre le plus oxigéné; *acide sulfureux*, acide du soufre le moins oxigéné. Depuis, on a découvert un acide intermédiaire qu'on a désigné sous le nom d'*acide hyposulfurique*, et un acide moins oxigéné que l'acide sulfureux, et qu'on a nommé d'après le même principe *acide hyposulfureux*. Ce système a été adopté pour tous les acides analogues.

Les diverses proportions d'oxigène qu'on corps peut absorber, en passant à l'état d'oxide, sont désignées ordinairement par des numéros d'ordre, en partant de l'oxide le moins oxigéné. Ainsi l'on dit *protoxide* ou premier oxide, *deutoxide* ou second oxide, *tritoxide* ou troisième oxide, *tétroxide* ou quatrième oxide, etc. Le plus souvent, on se borne à désigner le premier sous le nom d'*oxide* et le dernier par celui de *peroxide*.

XV. Les combinaisons produites par les corps oxidés, qu'on désigne d'une manière générale par la dénomination de *sels*, prennent des noms composés de telle manière, que l'acide détermine le genre et l'oxide l'espèce, ainsi qu'on aurait pu le prévoir d'après l'action de la pile, l'acide étant toujours négatif relativement à l'oxide. Toutes les fois que l'acide se termine en *ique*, cette terminaison se change en *ate*; lorsqu'il se termine en *eux*, elle devient *ite*. L'acide *sulfurique* forme des *sulfates*, et l'acide *sulfureux* des *sulfites*; l'acide *hyposulfurique* des *hyposulfates*, et l'acide *hyposulfureux* des *hyposulfites*. Ainsi l'on dit *sulfate de protoxide de fer*, *hyposulfate de deutoxide de cuivre*, *sulfite de protoxide de fer*, etc. On emploie quelquefois pour abréger, une tournure un peu différente, et l'on dit *protosulfate de fer*, *deuto-sulfate de cuivre*, *trito-sulfate de fer*, etc.; mais cette locution offre des inconvénients qui nous empêcheront d'en faire usage et qui sont aisés à sentir.

En effet, les acides et les oxides peuvent se combiner en diverses proportions et de telle manière que l'un d'eux se trouve en quantité trop faible pour détruire les propriétés de l'autre, ou en d'autres termes pour les *neutraliser*. De là, trois modes de combinaison désignés par les termes suivants : *sels neutres* ; *sels acides* ; sels avec excès de base ou d'oxide, ou plus brièvement *sels basiques*, ou bien en-

core *sous-sels*. Ces dénominations pouvaient suffire à une époque où l'analyse était peu avancée; mais aujourd'hui que la plupart des sels ont été examinés, on a dû chercher à donner à leur nom une valeur plus précise. Cela devenait indispensable surtout, lorsque le même oxide pouvait donner naissance à plusieurs sels acides ou à plusieurs sous-sels, ce qui arrive assez souvent. Cette précision peut facilement s'obtenir en faisant attention que l'acide des sels acides est toujours un multiple de celui des sels neutres, et qu'il en est de même de la base dans les sous-sels. Ainsi, au lieu de dire *sulfate neutre de potasse*, *sulfate acide de potasse*, il vaut mieux dire *sulfate de potasse*, *bisulfate de potasse*; ce qui exprime d'un seul mot que dans le second la proportion d'acide est deux fois plus considérable que dans le premier. On continue de la même manière; *tri-sulfate*, *quadri-sulfate*, *se-sulfate*, indiquent des proportions d'acide trois fois, quatre fois, six fois plus fortes que celles qui entrent dans le sel neutre. Quelquefois la dose d'acide surajoutée est fractionnaire, et assez souvent une fois et demie celle du sel neutre; dans ce cas le nom de l'acide est précédé de *sesqui*. *Carbonate de soude*, *sesqui-carbonate de soude*. *bi-carbonate de soude*.

L'avantage de ces termes est évident; il doit exclure le mode employé par quelques chimistes, mode qui consiste à combiner le numéro d'ordre de l'oxide avec le nom de l'acide. Quoiqu'il soit plus long de dire bi-sulfate de deutoxide de cuivre, on doit préférer cette expression à celle de bi-deutosulfate de cuivre qui présente un sens grammatical faux.

Notre langue se prête si péniblement à la formation des mots composés, qu'il est impossible de trouver une expression propre à rendre la même pensée, lorsque l'oxide devient prédominant dans un sel. Cela tient à la difficulté qu'on éprouve à donner une forme adjective aux noms de la plupart des métaux. On peut en latin traduire protoxide de fer par *oxidum ferrosum*, et tritoxide de fer par *oxidum ferricum*, ainsi que l'a fait M. Berzélius en appliquant aux oxides les désinences qui distinguent les acides, et par suite on peut dire *sulphas ferrosus*, sulfate de protoxide de fer, *bi-sulphas ferrosus*, bi-sulfate de protoxide de fer, *sulphas bi-ferrosus*, sous-sulfate de protoxide de fer contenant deux fois plus de base que le sulfate neutre. Je hasarderai pour les cas de ce genre et pour éviter la définition, l'expression de *semi-sulfate de protoxide de fer*.

Il arrive quelquefois que deux sels se combinent et produisent ce qu'on appelle un *sel double*, un *sel à double base*.

Ici nous pouvons rester fidèles à nos principes et donner à cette espèce de sel un nom qui détermine le rang électrique de chaque oxide. Ainsi nous ne dirons point *sulfate de potasse et d'alumine*, mais bien *sulfate d'alumine et de potasse*.

Les bases salifiables se combinent quelquefois entre elles. L'oxide de cuivre présente cette propriété d'une manière remarquable. Il en est de même de l'oxide d'aluminium. On prend alors le nom français ou latin du métal qui fait partie de l'oxide négatif, et on lui donne la terminaison des acides. D'après cela nous dirons *cuprate* de protoxide de potassium, pour désigner la combinaison de l'oxide de cuivre avec cette base; nous dirons pour la même raison *aluminate de potasse* au lieu de *potasse aluminée*, etc.

XVI. En appliquant les mêmes règles aux combinaisons de l'eau avec les acides et les oxides métalliques, nous exprimerons aisément leur nature. Elle est positive à l'égard des premiers, et négative pour les seconds. Le mot français *eau*, le mot latin *aqua*, sont peu susceptibles d'une terminaison adjective. On est donc forcé d'avoir recours au mot grec ὕδωρ, duquel on tire *hydrate*, *hydraté*. Nous dirons en conséquence *acide borique hydraté*, lorsque l'eau sera positive, et *hydrate de potasse* lorsqu'elle sera négative dans la combinaison.

XVII. La combinaison des métaux entre eux donne naissance aux *alliages*. Ceux-ci seront désignés par le nom des métaux qu'ils renferment, en les énumérant de manière à placer toujours en tête les métaux les plus négatifs. Ainsi au lieu de dire *alliage de plomb et d'étain*, nous dirons *alliage d'étain et de plomb*. On fait encore usage aujourd'hui d'une expression due aux anciens chimistes, pour indiquer les alliages dont le mercure fait partie. Le mot *amalgame* placé en tête, *amalgame d'étain*, *de plomb*, indique aussi des alliages de mercure et d'étain, de mercure et de plomb.

XVIII. Les combinaisons des corps non-métalliques entre eux ou avec les métaux seront désignées en donnant au corps négatifs une terminaison en *ure*. *Chlorure de soufre*, *sulfure de carbone*, *carbure d'hydrogène*. On saisit ainsi d'un coup d'œil les rapports électriques de ces divers corps. Cette série renferme quelques exceptions, parce qu'on a voulu, à tort, distinguer parmi les composés qu'elle renferme ceux qui sont gazeux de ceux qui sont solides ou liquides. Pour les premiers, on place en tête le nom du gaz et ensuite le nom de l'autre corps terminé en *é*. *Hydrogène carboné*, *hydrogène phosphoré*, *hydrogène arseniqué*. Ce sont véritablement des *carbures*, *phosphures* et *arséniures d'hydrogène* gazeux. Pour les solides et liquides on suit toujours

la règle générale, excepté dans le cas où le composé est acide.

XIX. Ces cas présentent des exceptions réelles qu'il est malheureusement difficile de détruire, pour le moment. Le chlore, le soufre, l'iode, etc., donnent naissance à des acides en se combinant avec l'hydrogène. On les désigne sous le nom général d'*hydracides;* et leur nom particulier se forme de *hydro* suivi de l'autre mot avec sa terminaison en *ique*. *Acide hydrochlorique*, *acide hydro-sulfurique*, *acide hydriodique*, etc. D'où on tire *hydrochlorate*, *hydrosulfate*, *hydriodate*, etc. Aux yeux de tous les chimistes ces noms paraissent défectueux; en premier lieu parce qu'ils semblent indiquer la combinaison d'un acide oxigéné avec l'eau; en second lieu parce qu'ils sortent de la règle générale qui attribue le premier rang au corps le plus négatif. Nous ne chercherons pourtant pas à les remplacer, mais nous ne saurions trop engager le lecteur à se rappeler que l'acide hydrochlorique est du *chlorure d'hydrogène*, l'acide hydrosulfurique du *sulfure d'hydrogène*, etc.

XX. Nous arrivons maintenant à des cas particuliers, moins importants et qui seront détaillés plus tard. Nous observons d'abord, que parmi les composés non métalliques binaires, il en est deux auxquels on a donné des noms univoques. L'*azoture de carbone* est appelé *cyanogène* et l'*azoture d'hydrogène* se nomme *ammoniaque*. Il arrive en outre quelquefois, que trois corps simples se réunissent; on forme alors un mot composé au moyen des noms des deux corps les plus négatifs, qu'il faut avoir soin de placer d'après leur énergie électrique. Nous dirons donc *iodo-sulfure d'antimoine*, *oxi-sulfure d'antimoine*, etc. Ces noms indiquent assez que l'antimoine se trouve à la fois sulfuré et oxidé, ou sulfuré et ioduré.

Parmi les oxides simples, l'oxide d'hydrogène garde le nom d'*eau* qu'il a communément.

XXI. Il arrive enfin que l'oxigène, le carbone et l'hydrogène se combinent en un très-grand nombre de proportions et forment des composés ternaires. De même l'oxigène le carbone, l'azote et l'hydrogène produisent beaucoup de combinaisons quaternaires. Il eût été difficile de créer des mots significatifs, pour désigner des corps qui ne diffèrent souvent que par de faibles nuances et qui se forment d'après des lois qui nous sont inconnues. On a eu recours à un artifice heureux. Presque tous les composés ternaires de ce genre se trouvent dans les plantes ou proviennent de leurs altérations; les composés quaternaires se rencontrent en général dans les matières animales. Ils se partagent en

trois classes principales par leurs propriétés acides, neutres ou alcalines. On a formé leurs noms en prenant pour racine celui de la plante, de l'animal ou de l'organe qui les fournit, et on a terminé en *ique* le nom des acides, en *ine* celui des alcalis, et l'on n'a point observé de règle pour les autres. *Acide citrique*, acide du citron ; *acide gallique*, acide de la noix de galle. *Quinine*, alcali du quina, etc. Les matières neutres sont nommées d'une manière arbitraire, *alcool*, *sucre*, *amidon*, *gluten*, *gélatine*, *caséum*, etc. Il est fâcheux que plusieurs présentent la terminaison en *ine*; la *gélatine*, *l'albumine* sont dans ce cas, sans avoir les propriétés des bases salifiables. Il serait à désirer que les chimistes pussent à l'avenir éviter cette confusion.

XXII. En résumé, le langage parlé de la chimie se borne à un petit nombre de règles essentielles.

Tous les noms univoques désignent des corps simples, excepté *eau*, *cyanogène*, *ammoniaque*, et les noms de quelques *matières organiques*.

Les corps simples sont *métalliques* ou *non métalliques*. Deux ou plusieurs métaux réunis forment un *alliage*. En se combinant entre eux ou avec les métaux, les corps non métalliques produisent des *sulfures*, des *chlorures*, des *phosphures*, des *chloro-carbures*, des *iodo-sulfures*, etc.

On désigne les composés oxigénés sous le nom de *corps brûlés*. Ceux-ci sont *acides* lorsqu'ils sont aigres et qu'ils rougissent le tournesol. Dans le cas opposé, on les appelle *oxides*. *Acide phosphoreux*, acide du phosphore peu riche en oxigène ; *acide phosphorique*, acide du phosphore très-chargé d'oxigène. *Protoxide de cuivre*, *deutoxide de cuivre*, *tritoxide de cuivre*, premier, second, troisième oxide de cuivre. *Sulfate*, composé d'acide sulfurique et d'un oxide. *Sulfate*, *semi-sulfate*, *sesqui-sulfate*, *bi-sulfate*, *tri-sulfate*, etc., d'un oxide quelconque : composés, dans lesquels, pour la même quantité de base, les proportions d'acide suivent les rapports 1, $\frac{1}{2}$, 1 . $\frac{1}{2}$, 2, 3, etc. *Acide hydraté*, combinaison d'un acide et d'eau. *Hydrate*, combinaison d'eau et d'un oxide. *Hydracides*, *acide hydrochlorique*, etc., combinaisons acides d'un ou de plusieurs corps avec l'hydrogène.

XXIII. Telles sont les bases de la nomenclature française actuelle; mais si, dans un ouvrage d'application comme celui-ci, nous devons éviter toute innovation dans la nomenclature, il n'en est pas moins nécessaire d'indiquer avec précision les circonstances qui pourraient exiger une réforme générale dans la langue chimique. Les fondateurs de cette nomenclature avaient classé l'oxigène comme un être à part.

Aujourd'hui on sait que tous les corps non métalliques, l'hydrogène excepté, peuvent jouer le même rôle que lui dans la plupart des cas. Ainsi, ces corps combinés avec certains métaux forment de véritables bases salifiables, et avec d'autres métaux ou des corps non métalliques peuvent produire de véritables acides. De là de grandes entraves dans la nomenclature de ces composés.

Ainsi le chlore et le phosphore forment du *chlorure de phosphore;* mais ce composé est un acide, et doit par conséquent prendre le nom d'acide chloro-phosphorique. De même le chlorure de mercure est un acide, de là le nom d'acide chloro-mercurique; les sulfures d'arsenic en renferment deux qui sont acides, de là les noms d'acide sulfarsénieux et celui d'acide sulfarsénique, etc.

D'un autre côté, les chlorures de potassium, de sodium, etc., sont des bases, il en est de même des sulfures de ces métaux, de leurs fluorures, de leurs iodures, etc. On pourra donc rencontrer des composés formés par les acides précédents unis à ces bases, et il faudra les désigner sous les noms de chloro-mercuriate de chlorure de potassium, sulfarséniate de sulfure, de sodium, etc.

XXIV. Tous ces noms ont l'inconvénient de laisser croire qu'il existe de l'oxigène dans le composé. Acide chlorophosphorique, sulfarsénique, sont des mots qui semblent indiquer l'union de l'acide phosphorique avec le chlore, de l'acide arsénique avec le soufre, etc. Dans un livre dont le premier besoin est la clarté, j'ai cru devoir laisser aux composés binaires précédents les noms sous lesquels on les a désignés jusqu'à présent. Quant aux combinaisons qu'ils forment entre eux, je les désignerai de la manière suivante : Chlorure de mercure et de sodium, composé de deux chlorures dans lequel celui de sodium joue le rôle de base et l'autre celui d'acide. Sulfure d'arsenic et de potassium, etc., en ayant soin de placer le métal qui fait partie de l'acide le premier, et celui qui forme la base le second.

La découverte de ces nouveaux corps rend indispensable la réforme de notre nomenclature, mais les changements qu'elle subira doivent être adoptés par la science avant de passer dans les applications.

On a déjà proposé, il est vrai, de niveler l'oxigène et de le placer au rang des autres corps non métalliques, en appelant les oxides des *oxures*, comme on dit des chlorures, des sulfures, ou bien en changeant les noms de ces derniers en ceux de *chlorides*, *sulfides*, etc.; mais le premier de ces changements n'a pas été adopté, et le second est loin de

l'être encore généralement, bien qu'il ait en sa faveur l'autorité du nom de M. Berzélius.

XXV. Après ces réflexions, nous croyons utile de résumer en peu de mots le tableau des combinaisons inorganiques, en donnant quelques exemples de la nomenclature que nous suivrons.

1° Corps simples. .	non métalliques.
	métalliques.

Leurs noms ne sont pas significatifs.

2° Composés binaires.	non métall. entre eux.	acides.
		indifférents.
		basiques.
	non métall. et métaux.	acides.
		indifférents.
		basiques.
	métaux entre eux . .	alliages.

Les acides oxigénés seront désignés, comme nous l'avons dit, *acide phosphoreux*, *acide phosphorique*, *acide arsénieux*, *acide arsénique*, *acide antimonieux*, *acide antimonique*.

Les composés oxigénés non acides seront tous des oxides.

Tous les autres composés seront désignés d'une manière uniforme en donnant la terminaison en *ure* au corps négatif, *chlorure d'arsenic*, *sulfure de plomb*, etc., excepté le cas où le composé renferme de *l'hydrogène* ; car alors, s'il est acide nous dirons acide *hydro-chlorique*, *hydro-fluorique*, etc., et s'il est gazeux et pas acide nous dirons *hydrogène carboné*, *hydrogène arseniqué*, etc.

3° Composés ternaires.	non métalliques entre eux.	acides.
	non métall. et métalliques	indifférents.
		basiques.
	métaux entre eux. . .	alliages.

Dans les composés ternaires on suivra le même système que pour les précédents; ainsi on dira acide chloroxicarbonique, c'est-à-dire acide formé de chlore, d'oxigène et de carbone ; iodo-sulfure d'antimoine, composé non acide formé d'iode de soufre et d'antimoine. Ces sortes de composés sont rares, mais la plupart de ceux que l'on connaît jouent souvent un rôle remarquable dans les opérations industrielles.

4 Composés salins.

Ceux-ci sont toujours produits par deux corps binaires qui se réunissent sans que leurs propres molécules paraissent éprouver de modifications. Cette classe est la plus nombreuse de toutes ; en effet elle comprend des composés formés par

1° Les oxacides et les oxides.
2° Les hydracides et les oxides.
3° Les chlorures et les chlorures.
4° Les chlorures et les oxides.
5° Les iodures et les iodures.
6° Les iodures et les oxides.
7° Les chlorures et les iodures.
8° Les sulfures et les sulfures.
9° Les sulfures et les oxides.
10° Les chlorures et les sulfures.
11° Les iodures et les sulfures, etc., etc.

Nous avons déjà indiqué la marche que nous devons suivre ; elle est fort simple pour les première, deuxième, troisième, cinquième et huitième classes de ces composés. En effet, dans la première et la seconde, le nom de l'acide est univoque, et l'on a des *carbonates*, des *phosphates*, des *hydrosulfates*, des *hydrofluates*, etc., de divers oxides. Dans la troisième, la cinquième et la huitième classe, il n'en est pas de même ; mais comme le corps négatif est unique, la présence de deux radicaux métalliques ne rend pas encore le nom trop compliqué. *Chlorure de platine et de potassium*, *chlorure d'or et de sodium*, ces dénominations sont assez nettes.

Il n'en serait pas de même des autres cas où il existe deux corps négatifs dans le même composé. Les dénominations seraient difficiles à former, si le plus souvent le radical n'était pas simple ; on pourrait donc dire encore *chloroxide de calcium*, *iodoxide de magnésium*, pour désigner la combinaison de chlorure et d'oxide de calcium, ainsi que celle d'iodure et d'oxide de magnésium ; mais comme ces cas se présenteront rarement, nous emploierons de préférence une courte définition, au lieu de noms sujets à équivoque.

XXVI. Les oxacides ainsi que les hydracides peuvent s'unir à d'autres composés que les oxides. Si ce qui précède a été compris, il sera facile d'entendre les dénominations suivantes : *sulfate d'hydrogène carboné*, *hydrochlorate de chlorure de mercure*, *hydro-sulfate de sulfure de potassium*, etc. Ce sont des composés neutres formés par les acides sulfurique, hydrochlorique et hydrosulfurique unis respectivement à l'hydrogène carboné, au chlorure de mercure et au sulfure de potassium jouant le rôle de base.

Malgré la longueur de cette exposition, je ne me flatte pas d'en avoir éludé les difficultés. La nomenclature chimique n'est plus en harmonie avec la science, et l'on ne saurait trop recommander aux commençants de l'apprendre comme une langue et non pas comme l'expression d'un système.

§ IV. NOMBRES PROPORTIONNELS.

XXIIV. L'importance actuelle de la théorie atomique dans l'étude de la chimie doit engager toutes les personnes qui aiment à réfléchir sur les grandes questions de la philosophie naturelle, à tourner leurs vues vers cet ordre de lois. Parmi les conquêtes de notre intelligence, dans les temps modernes, c'est peut-être la plus remarquable, en ce qu'elle se lie intimement avec les idées que nous pouvons nous former sur la matière en général, sur les limites de sa divisibilité, enfin sur la forme et les diverses propriétés des particules dont elle est composée. Nous allons exposer en quelques mots les faits et leurs conséquences.

XXVIII. On a fait l'analyse exacte des acides que le soufre peut produire en se combinant avec l'oxigène, et on a trouvé que

100	soufre	et 50	oxigène	forment l'acide hyposulfureux.
100	id.	et 100	id.	forment l'acide sulfureux.
100	id.	et 150	id.	forment l'acide sulfurique.

Il est aisé de voir que les nombres qui expriment le poids de l'oxigène ajouté à 100 de soufre, sont entre eux comme 1, 2, 3. Des rapports analogues se montrent dans toutes les séries de combinaisons binaires.

Cette loi remarquable, à laquelle on donna le nom de *loi des proportions multiples*, à été l'un des premiers pas vers la connaissance de la théorie des atomes. Elle montre en effet que les combinaisons entre des corps divers n'ont point lieu d'une manière irrégulière. Il est inutile d'ajouter que tous les corps sont soumis à la même nécessité, comme on pourra le voir d'ailleurs, dans les tables que renferme cet ouvrage. Ce genre de rapports prouve donc, jusqu'à la dernière évidence, que les combinaisons ne s'effectuent pas dans toutes les proportions indifféremment, et que lorsqu'on a fait l'analyse d'un composé binaire quelconque, on peut prédire que si les deux corps qu'il renferme sont capables de se réunir encore, ce sera toujours en quantités multiples de celles qu'on a trouvées dans le premier cas. L'un des deux corps étant pris comme quantité fixe, l'autre variera seulement dans les rapports simples 1, 2, 3, 4, 5, etc., mais très-rarement au delà.

XXIX. Examinons maintenant deux séries de combinaisons, et nous verrons qu'elles offrent des rapprochements d'un autre genre tout aussi remarquables.

Argent. . .	2703 et 200	oxigène	forment l'oxide d'argent.
Barium. . .	1713 et 200	id.	protoxide de barium, baryte.
Bismuth. . .	1773 et 200	id.	oxide de bismuth.
Cadmium. . .	1393 et 200	id.	oxide de cadmium.
Calcium. . .	512 et 200	id.	oxide de calcium-chaux.
Cuivre. . .	791 et 200	id.	oxide de cuivre brun.

Argent. . .	2703 et 400	soufre	forment le sulfure d'argent.
Barium. . .	1713 et 400	id.	sulfure de barium.
Bismuth. . .	1773 et 400	id.	sulfure de bismuth.
Cadmium. .	1393 et 400	id.	sulfure de cadmium.
Calcium. . .	512 et 400	id.	sulfure de calcium.
Cuivre. . .	791 et 400	id.	sulfure de cuivre.

On voit, par ces deux tableaux, qu'une quantité de métal que 200 d'oxigène peuvent transformer en oxide exige au contraire 400 de soufre pour passer à l'état de sulfure; d'où il suit que si on voulait transformer 2903 parties d'oxide d'argent en sulfure, il faudrait employer 400 p. de soufre pour en chasser l'oxigène, et réciproquement 3103 p. de sulfure d'argent n'exigeraient que 200 p. d'oxigène pour se changer en oxide, si l'oxigène était capable de chasser le soufre de cette combinaison.

Ce rapprochement porte en chimie le nom de *loi des équivalents*. On voit, en effet, que 200 d'oxigène équivalent à 400 de soufre, et des rapports de cette espèce se remarquent dans tous les composés dont la nature est bien définie; en sorte que l'on peut se permettre quelquefois de calculer la composition d'un corps en se servant des résultats fournis par l'analyse d'un autre. Si, par exemple, on n'avait pas déterminé par l'expérience la quantité de soufre nécessaire pour transformer l'argent en sulfure, on aurait pu facilement la déduire de la quantité d'oxigène que ce métal exige pour passer à l'état d'oxide. On aurait dit en ce cas: si 2703 argent et 200 oxigène forment l'oxide, il faudra nécessairement 400 de soufre pour remplacer l'oxigène, et nous aurons 2703 argent et 400 soufre pour la composition du sulfure d'argent. On emploie très-fréquemment en chimie la loi des équivalents de cette manière, et dans le but de fixer la proportion des principes constituants de certains corps qu'il n'a pas encore été possible d'analyser; mais on conçoit que son application doit se faire avec prudence et et sagacité, car autrement on courrait le risque de tomber dans de graves erreurs. Lorsqu'un métal, par exemple, est susceptible de se combiner avec plusieurs proportions d'oxigène et de soufre, et de former ainsi plusieurs oxides et plusieurs sulfures, l'expérience seule permet de fixer quelles sont celles d'entre ces combinaisons qui se correspondent.

XXX. Mais il existe un cas où l'on applique la loi des équi-

valents avec un avantage remarquable : c'est l'étude des sels sous le point de vue de leur composition. On possède alors, en effet, un caractère qui permet de définir la combinaison et de désigner avec certitude, parmi plusieurs composés du même ordre, celui qu'on veut étudier d'une manière spéciale. Tous les sels neutres peuvent être calculés de la sorte, car il est impossible de conserver le moindre doute sur le rang d'une telle combinaison saline. Quand bien même l'acide et la base salifiable qui lui donnent naissance seraient susceptibles, comme cela se rencontre fréquemment, de produire plusieurs sels différents, on ne pourra jamais confondre celui dans lequel prédomine l'acide et celui qui renferme un excès de base, avec le sel neutre qui offre une saturation mutuelle et précise de ces deux corps l'un par l'autre. Si l'on examine la formation des sulfates, on voit par exemple, que cinq parties d'acide sulfurique exigent pour leur saturation une quantité d'oxide renfermant une partie d'oxigène; d'où il suit que plus un oxide sera riche en oxigène, et moins il sera nécessaire d'en employer pour effectuer la saturation. Un exemple rendra cette pensée plus nette.

791 cuivre et 100 oxigène forment 891 de protoxide de cuivre.
791 id. 200 id. 991 de deutoxide de cuivre.
891 protoxide de cuivre et 500 acide sulfurique forment le sulfate de protoxide de cuivre.
991 deutoxide de cuivre et 1000 acide sulfurique forment le sulfate de deutoxide de cuivre.

On voit que 1000 p. d'acide sulfurique, qui seraient saturées par 991 de deutoxide de cuivre, exigeront 1782 de protoxide pour leur saturation. La quantité d'oxigène contenue dans l'oxide étant proportionnelle à la quantité d'acide employée, cette loi suffit pour calculer la composition de tous les sulfates neutres, dès que l'expérience a déterminé la composition des oxides eux-mêmes. Nous reviendrons sur ce sujet en parlant des sels, car ils sont tous soumis à la même règle, et nous avons seulement voulu compléter ici l'exposé des applications de la loi des équivalents.

XXXI. En résumé, lorsqu'on veut décomposer un oxide par le soufre, 400 de soufre seront l'équivalent de 200 d'oxigène, et lorsqu'on veut combiner l'acide sulfurique avec une base salifiable, 5 d'acide sulfurique équivaudront à une quantité de base contenant 1 d'oxigène. Les nombres qui représentent les quantités dans lesquelles les divers corps peuvent se saturer mutuellement ont donc reçu le

nom d'*équivalents chimiques*, ou quelquefois celui de *nombres proportionnels*, qu'on remplace souvent par le mot *proportion*.

XXXII. La théorie des proportions chimiques repose donc sur deux lois déterminées par l'expérience, la loi des proportions multiples et la loi des équivalents; on peut les exprimer d'une manière générale; car si l'on prend une quantité *a* d'un corps quelconque capable de former des combinaisons avec des quantités d'autres corps exprimées par :

b
c
d
e
f
g, etc.

de manière à produire des composés *ab*, *ac*, *ad*. *ae*, *af*, *ag*, etc., il est certain que le corps *b* pourra se combiner avec les suivants et former des composés *bc*, *bd*, *be*, *bf*, *bg*, etc., qu'il en sera de même des corps *d* et des corps *e*, *f*, *g*, etc.

En outre, si nous prenons maintenant une nouvelle série

h
i
k
l
m
n, etc.

dans laquelle tous les corps puissent se combiner avec le corps *a* pour former des composés *ah*, *ai*, *ak*, *al*, *am*, *an*, il est évident que tous ces corps pourront se combiner entre eux et produiront des composés *hi*, *hk*, *hl*. . . *ik*, *il*, *im* . . . *kl*, *km* . . . *lm*, *ln*, *mn*; mais en outre, par cela seul que tous ces corps se combinent avec *a*, ils pourront de même se combiner avec ses équivalents *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, et formeront ainsi les composés *bh*, *bi*, *bk* . . . *ch*, *ci*, *ck*. . . *dh*, *di*, *dk*. . . *gh*, *gn*, etc.

Introduisons maintenant dans chacun des composés binaires, ainsi produits, les modifications qui résultent de la loi des proportions multiples, et l'on voit qu'il pourra se former pour chacun d'eux une nouvelle série de cette forme :

$$a + b \ldots a + 2b \ldots a + 3b \ldots a + 4b \ldots a + 5b$$
ou bien $a + b \ldots 2a + b \ldots 3a + b \ldots 4a + b \ldots 5a + b.$

XXXIII. On est convenu de comparer tous les nombres pro-

portionnels à une unité commune. Généralement, les chimistes ont donné la préférence à l'oxigène et ont représenté le nombre proportionnel de ce corps par 1, par 10 ou par 100, ce qui revient toujours au même, par un déplacement qu'on fait subir à la virgule.

Concevons maintenant que le nombre proportionnel de chacun des corps simples ou composés est destiné à représenter la quantité pondérale de ces matières qui équivaut à 1 ou 10 ou 100 d'oxigène, il est évident que pour trouver ce nombre on pourra suivre plusieurs méthodes.

Prenons 100 p. en poids d'oxide d'argent pur, plaçons-les dans une petite cornue en verre dont le poids soit connu, et chauffons l'oxide, jusqu'à ce que sa décomposition soit complète. Tout son oxigène sera dégagé et il restera dans la cornue 93,11 argent métallique. L'oxide renfermait donc 6,89 oxigène. Nous avons par conséquent les quantités d'argent et d'oxigène qui se saturent, et nous pouvons arriver au nombre proportionnel de l'argent, par la proportion suivante : 93,11 argent : 6,89 oxigène :: x argent : 10 oxigène.... $x = \frac{93,11 \times 10}{6,89} = 135$, nombre proportionnel de l'argent, nombre équivalent de l'argent, ou enfin quantité d'argent telle qu'en la combinant avec 10 d'oxigène il en résulte un oxide.

XXXIV. Il en serait de même pour tout autre oxide; dès l'instant où les quantités relatives d'oxigène et de métal seraient connues, il serait fort aisé de trouver le nombre proportionnel de ce dernier; toutefois, il est facile de comprendre avec un peu d'attention, qu'il n'est pas indifférent de partir de l'analyse d'un oxide quelconque. En effet, l'expérience prouve que 100 parties de cuivre absorbent tantôt 12.5, tantôt 25, tantôt 50 parties d'oxigène, à peu près. En appliquant ces résultats à la détermination du nombre proportionnel du cuivre on trouverait :

100 cuivre	:	12,5	oxigène	::	x	cuivre	:	10	oxigène.
100	id.	:	25,»	id.	::	x	id.	:	10	id.
100	id.	:	50,»	id.	::	x	id.	:	10	id.

On voit que dans ces trois proportions tous les termes sont semblables à l'exception du second, et nous n'avons pas besoin de pousser plus loin le calcul pour nous convaincre que la valeur de x serait différente pour chacune de ces données. Elle serait d'autant plus faible que la quantité d'oxigène de l'oxide serait elle-même plus grande, et l'on aurait :

Par la première $\frac{100 \times 10}{12.5} = 80$

Par la seconde $\frac{100 \times 10}{25} = 40$

Par la troisième $\frac{100 \times 10}{50} = 20$

On pourrait adopter l'un ou l'autre de ces nombres indifféremment. Si l'on faisait usage du premier, on établirait ainsi la série des oxides :

Une proportion de cuivre	80 + 10	oxig.	protoxide
Une	id. 80 + 10	oxig.	deutoxide
Une	id. 80 + 40	oxig.	tritoxide.

Si l'on partait du second on aurait :

Une proportion de cuivre	40 + 10	oxig.	deutoxide
Une	id. 40 + 20	oxig.	tritoxide.
Deux	id. 80 + 10	oxig	protoxide.

Enfin si l'on préférait le troisième on trouverait

Une proportion de cuivre	20 + 10	oxig.	tritoxide
Deux	id. 40 + 10	oxig.	deutoxide
Quatre	id. 80 + 10	oxig.	protoxide.

XXXV. Il serait très-difficile, et peut-être impossible, de choisir entre ces trois séries, en se déterminant d'après des motifs d'une évidence complète. Aussi, pour trancher la question une fois pour toutes et afin de couper court aux difficultés qui se présenteraient sans cesse, car presque tous les métaux sont dans le même cas, est-on convenu de suivre une règle, purement arbitraire à la vérité, mais qui suffit aux besoins actuels des chimistes. Elle consiste à donner la préférence au nombre proportionnel tiré du protoxide.

Le nombre proportionnel ou la proportion d'un corps est donc la quantité de ce corps en poids qui, en se combinant avec 10 d'oxigène, donne naissance au premier oxide.

La somme des nombres proportionnels, ou des proportions des corps simples qui se combinent, donne le nombre proportionnel ou la proportion du composé qui en résulte.

Pour déplacer une proportion d'un corps quelconque engagé dans une combinaison, il faut en général employer une proportion du corps destiné à le remplacer.

Pour produire un sel neutre, il suffit d'unir une proportion d'un acide quelconque à une proportion d'une base quelconque; d'où l'on tire comme conséquence générale que pour décomposer un sel neutre par un acide, on doit

employer une proportion de chacun d'eux; qu'il en est de même lorsqu'on veut décomposer un sel neutre par une base, ou bien lorsqu'on veut produire une double décomposition au moyen de deux sels neutres, en donnant naissance à deux sels également neutres.

Table des nombres proportionnels des corps simples.

Noms.	Nombres.	Noms.	Nombres.
Oxigène.	100	Magnésium. . . .	158.36
Hydrogène. . . .	12.48	Manganèse. . . .	355.78
Soufre.	201.16	Mercure.	2531.60
Azote.	177.02	Molybdène. . . .	598.52
Carbone.	75.33	Nickel.	369.67
Aluminium. . . .	114.14	Or.	2486.02
Argent.	1350.60	Palladium. . . .	714.62
Barium.	856.88	Platine.	1215.22
Bismuth.	886.90	Plomb.	1294.50
Cadmium.	696.76	Potassium. . . .	487.92
Calcium.	256.01	Rhodium. . . .	1501.30
Cérium.	574.72	Sodium.	290.89
Cobalt.	369.00	Strontium. . . .	547.28
Cuivre.	791.39	Tellure.	403.23
Etain.	735.29	Urane.	2711.36
Fer.	339.21	Zinc.	403.23
Glucinium. . . .	220.85	Zirconium. . . .	280.02
Lithium.	127.75	Yttrium.	402.57

XXXVI. Le tableau qui précède n'est pas complet; il existe en effet quelques corps simples qui forment avec l'oxigène des composés acides renfermant évidemment plusieurs proportions d'oxigène; mais comme on ne connaît pas encore les protoxides de ces corps, il a fallu suivre une autre marche pour faire cadrer leurs nombres proportionnels avec ceux qui sont inscrits plus haut.

On a donc pris pour nombre proportionnel, la quantité du corps qui se trouve dans une quantité d'acide capable de saturer une quantité d'oxide contenant 100 parties d'oxigène. Ainsi, l'on sait que 589,92 de protoxide de potassium contenant 100 d'oxigène, sont saturés par 942,64 d'acide chlorique, et d'un autre côté l'on sait aussi que 942,64 d'acide chlorique renferment 500 d'oxigène et 442,64 de chlore, d'où l'on conclut que le nombre proportionnel du chlore est égal à 442,64 : la même marche a été suivie pour tous les nombres suivans :

Noms.	Nombres.	Noms.	Nombres.
Oxigène.	100	Silicium.	277.47
Bore.	271.96	Antimoine. . . .	1612.90
Chlore.	442.64	Arsenic.	470.12
Brôme.	932.80	Chrôme.	351.82
Iode.	1566.70	Columbium. . . .	2307.40
Fluor.	116.90	Titane.	389.10
Phosphore. . . .	196.15	Tungstène. . . .	1183.20
Sélénium.	494.58		

§ 5. THÉORIE ATOMIQUE.

XXXVII. La théorie atomique, telle qu'elle est admise aujourd'hui par le plus grand nombre des chimistes, repose sur des bases tellement simples, qu'on peut l'exposer d'une manière générale en peu de mots.

On entend par *Atome*, la particule très-petite d'un corps qui donne naissance à une combinaison, par simple juxtaposition avec les particules d'un autre corps. Chaque atome n'éprouve donc aucune altération réelle en formant des composés, et les propriétés nouvelles que ceux-ci présentent, proviennent du groupement des atomes de diverse nature. Lorsqu'on détruit un composé, de telle sorte que les corps simples qui le constituent se trouvent isolés, les atomes de ceux-ci reparaissent avec leurs propriétés primitives, et probablement avec leur forme et leur dimension première, sans aucune altération.

L'atome d'un corps simple est donc la particule très-petite de ce corps, qui n'éprouve plus d'altération dans les réactions chimiques.

L'atome d'un corps composé, n'est à son tour que le petit groupe formé par la réunion des atomes simples qui le constituent.

XXXVIII. Telle est l'idée qu'on s'est formée d'abord des atomes, mais en y réfléchissant on voit que c'est le système des nombres proportionnels, tel que nous venons de l'exposer. Plus tard, on a voulu aller au delà de cette limite et fixer réellement le nombre d'atomes que chacun des nombres proportionnels représente. Si l'on connaissait le nombre des atomes qui entrent dans une combinaison, il est clair que le poids relatif de chacun de ces atomes serait facile à établir. En effet, l'expérience prouve que 100 parties d'oxigène et 12,5 d'hydrogène donnent de l'eau par leur

combinaison. Si l'on suppose que ces deux corps soient unis atome à atome, les poids de ceux-ci seront dans le rapport de $100 : 12,5$. Si l'on admet un atome d'oxigène et deux d'hydrogène, ce rapport deviendra $100 : \frac{12,5}{2}$. Tout le problème se transforme donc en celui-ci : Combien une combinaison donnée renferme-t-elle d'atomes de chacun des corps simples qu'elle contient?

XXXIX. En examinant la manière dont les gaz sont influencés par la température et la pression, et en observant que ces corps, quelle que soit leur nature, se comportent toujours de la même manière, on est arrivé à conclure qu'ils renferment à volume égal, le même nombre d'atomes dans les mêmes circonstances. On admet, en effet et il est difficile d'en douter, que dans un gaz donné toutes les molécules sont placées à égale distance les unes des autres. Si maintenant on concevait cette distance différente dans les molécules d'un autre gaz, il serait difficile d'expliquer pourquoi l'influence d'une force extérieure produit des résultats identiques dans les deux cas. On convient donc, en général, de ce principe : « que les gaz, dans des circonstances sem»blables, sont composés de molécules ou d'atomes placés à »la même distance, ce qui revient à dire qu'ils en renfer»ment le même nombre sous un même volume. »

Cela posé, le poids relatif de ces atomes pourra facilement se déduire du poids de 2 vol. semblables de gaz différents. Comme la densité des gaz exprime leur poids relatif dans des circonstances identiques, on peut en conclure que dans les corps gazeux, les poids d'atomes sont proportionnels aux densités.

Prenons comme exemple l'oxigène et l'hydrogène, on aura $1,1026$ densité de l'oxigène $: 0,0687$ densité de l'hydrogène $:: 100 : x$, en supposant qu'on représente le poids d'atome de l'oxigène par 100; d'où l'on tire $\frac{100 \times 0.0687}{1,1026} = 6,23$ poids de l'atome d'hydrogène.

En opérant de la même manière sur le chlore, l'azote, l'iode et le mercure on arrive aux résultats suivants :

	Densité.	Atome.
Oxigène	1.1026.	100.»
Hydrogène	0.0687.	6.23
Chlore	2.470.	224.»
Azote	0,976.	88.5
Iode	8,716.	790,04
Mercure	6,976.	632,90

XL. Comme ces corps simples sont les seuls qui soient gazeux naturellement ou dont on ait pris les poids à l'état de vapeur, l'application immédiate de cette règle se trouve très-limitée; mais on peut en étendre l'usage à tous les corps capables de donner des combinaisons gazeuses ou volatiles, en faisant usage de l'importante découverte de M. Gay-Lussac. Ce célèbre physicien a trouvé que dans ces sortes de combinaisons, il entre des volumes de chacun des composants qui sont entre eux dans des rapports fort simples. On ne peut donc hésiter qu'entre un petit nombre d'hypothèses sur le volume de la vapeur que le gaz composé renferme, et le plus souvent ce volume peut être fixé d'une manière positive par des analogies évidentes entre le corps examiné et l'un des corps simples énumérés plus haut. En voici des exemples :

	Densité de la vapeur.	Atome.
Soufre	2,2178.	201.16
Phosphore	2.1836.	196.15
Arsenic	5,1836.	470.12
Carbone	0,414.	37.66

On a pris la densité de la vapeur de soufre, en admettant que l'acide hydrosulfurique se compose d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume de vapeur de soufre. On arrive à ce résultat d'après la composition de la vapeur d'eau, et d'après l'analogie qui existe entre le soufre et l'oxigène sous beaucoup de rapports.

On a trouvé la densité de la vapeur d'arsenic ou de phosphore au moyen du gaz hydrogène protophosphoré ou du gaz hydrogène arseniqué, dans lesquels on admet un volume et demi d'hydrogène et demi-volume de phosphore ou d'arsenic, par analogie avec l'ammoniaque qui se compose d'un volume et demi d'hydrogène et de demi-volume d'azote ; l'azote, le phosphore et l'arsenic ayant d'ailleurs les plus grands rapports entr'eux.

Quant au carbone, comme il n'offre aucun analogue parmi les corps simples gazeux, on se laisse guider par l'ensemble de ses combinaisons. D'après la densité admise plus haut, l'on trouve que

$$1 \text{ vol. hydrogène demi-carboné} = \begin{cases} 2 \text{ vol. hydrogène.} \\ 1 \text{ vol. vapeur de carbone.} \end{cases}$$

$$1 \text{ vol. hydrogène carboné} = \begin{cases} 2 \text{ vol. hydrogène.} \\ 2 \text{ vol. vapeur de carbone.} \end{cases}$$

Or, si l'on admettait, comme l'a fait M. Berzélius, que la

densité de la vapeur de carbone est double de la précédente, on serait conduit à des suppositions peu admissibles, savoir que

2 vol. hydrogène demi-carboné = { 4 vol. hydrogène. / 1 vol. vapeur de carbone.

1 vol. hydrogène carboné = { 2 vol. hydrogène. / 1 vol. vapeur de carbone.

On n'a rien à objecter au dernier de ces résultats, mais le premier suppose un mode de combinaison dont il n'existe pas d'exemple.

Ces sortes de calcul s'effectuent d'ailleurs avec la plus grande facilité. En effet, si l'on a 2,695 pour la densité de l'hydrogène arseniqué, et que l'on admette qu'il renferme un volume et demi d'hydrogène et un demi-volume de vapeur d'arsenic, on trouve $(2{,}695 \times 2) - (0{,}0687 \times 3) = 5{,}1836$, densité de la vapeur d'arsenic. On opère sur celle-ci comme nous l'avons fait sur l'hydrogène lui-même, et l'on a $1{,}1026 : 5{,}1836 :: 100 : x = 470{,}12$, poids de l'atome de l'arsenic.

On voit d'ailleurs que si l'on connaissait avec précision le poids de l'atome d'un corps comparativement à celui de l'oxigène, on pourrait arriver de même à la densité de sa vapeur. On aurait dans ce cas, par exemple, $1{,}1026 : x :: 100 : 470{,}12$ poids de l'atome d'arsenic. D'où l'on tirerait

$$\frac{470{,}12 \times 1{,}1026}{100} = 5{,}1836,$$ densité de la vapeur d'arsenic.

Mais ce genre de calcul n'est applicable que comme moyen de vérification ou de correction pour le précédent.

XLI. Ces considérations sont si simples qu'il est inutile d'insister plus longtemps ; mais voici la difficulté qui se présente, quand on en essaie l'application. Prenons un litre de chlore et supposons qu'il renferme 1000 atomes, un litre d'hydrogène devra renfermer aussi 1000 atomes, un litre d'acide hydrochlorique devra encore en renfermer autant. Or,

1 litre d'hydrog. = 1000 atomes.
et 1 litre de chlore = 1000 at.
forment 2 litres d'acide hydrochloriq. = 2000 at.

Mais chaque atome de chlore en se combinant avec un atome d'hydrogène, n'a pu produire qu'un atome d'acide hydrochlorique ou 1000 atomes en tout ; il faut donc admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se sont

coupés en deux pour former les atomes d'acide hydrochlorique. Chacun de ces derniers se compose alors d'un demi-atome de chlore et d'un demi-atome d'hydrogène ; il en est de même du deutoxide d'azote.

Prenons un autre exemple.

1 litre d'oxigène = 1000 atomes.
et 2 litres d'hydrog. = 2000 at.
forment 2 litres vap. d'eau = 2000 at.

Chaque atome d'eau se compose donc, d'un atome entier d'hydrogène et de la moitié d'un atome d'oxigène. Le protoxide d'azote est dans le même cas.

Enfin 1 litre d'azote = 1000 atomes
et 3 litres d'hydrogène = 3000 at.
forment 2 litres d'ammoniaq. = 2000 at.

D'où il faut conclure encore, que chaque atome d'ammoniaque se compose d'un atome et demi d'hydrogène et d'un demi atome d'azote.

Ainsi, à l'exception d'un petit nombre de cas très-rares, où l'un des gaz qui entrent dans la composition, disparaît complétement et se trouve en volume égal ou plus grand que celui du composé formé, il faut nécessairement admettre que les atomes des corps gazeux sont susceptibles de se diviser en entrant dans les combinaisons.

C'est ce que nous admettrons en effet, dans tout le cours de cet ouvrage, regardant comme démontré soit par ce qui précède, soit par d'autres motifs, qui seront exposés plus tard, que la chaleur ne divise jamais les molécules au point où elles peuvent l'être par les combinaisons chimiques. D'après l'ensemble des phénomènes connus, il est évident qu'on ne peut arriver à connaître précisément la valeur de cette molécule chimique ; il faut donc se contenter de la molécule physique donnée par les gaz. Du reste, celle-ci est en rapport simple avec la précédente, c'est-à-dire qu'elle est formée d'un groupe de molécules chimiques représenté par un nombre entier, et probablement même par un nombre très-petit.

XLII. Nous appellerons donc *atomes* les groupes de molécules chimiques qui existent isolés dans les gaz.

Les atomes des gaz simples contiendront donc toujours un certain nombre de molécules qui nous est inconnu.

Les atomes des gaz composés seront formés ou bien d'atomes entiers ou bien d'atomes entiers réunis à des fractions simples d'autres atomes, ou bien même de fractions d'atomes combinées.

Voyons si ce que nous venons d'admettre pour les corps gazeux sera susceptible d'application aux autres.

MM. Dulong et Petit, ayant déterminé la chaleur spécifique de plusieurs corps simples, ont vu qu'en modifiant leurs poids d'atomes, de manière à les réduire à la moitié, au tiers, au quart, on pouvait les ramener tous à des conditions telles que la capacité pour la chaleur de chaque atome serait la même, quelle que fût d'ailleurs sa nature. De sorte, qu'avec une quantité donnée de calorique, on élèverait d'un nombre égal de degrés des quantités de chacun des corps simples représentées par les poids de leurs atomes. Rien de plus aisé que la vérification de cette loi ; en effet, le nombre qui exprime la chaleur spécifique d'un corps représente l'effet thermométrique que ce corps, en se refroidissant d'un degré, produirait sur une masse égale d'eau. Le corps et l'eau étant ici représentés par l'unité, pour avoir l'effet thermométrique produit par un atome, il faudra nécessairement multiplier le poids de cet atome par le nombre qui exprime sa capacité pour la chaleur, d'où résulte la table suivante :

Chaleurs spécifiques.		Poids relatifs des atomes.	Produits du poids de chaque atome par la capacité correspondante.
Bismuth. . . .	0.0288	1330	38.30
Plomb.	00.293	1295	37.94
Or.	00.298	1243	37.04
Platine. . . .	00.314	1215	38.15
Etain.	00.514	735	37.79
Argent.	0.0557	675	37.59
Zinc.	0.0927	403	37.36
Tellure. . . .	0.0912	403	36.75
Cuivre.	0.0949	395.7	37.55
Nickel.	0.1035	369	38.19
Fer.	0.1100	339.2	37.31
Cobalt.	0.1498	246	36.85
Soufre.	0.1880	201.1	37.80

Les produits, comme on voit, sont sensiblement égaux, et cette circonstance ne peut être due au hasard. Il faut donc en conclure avec MM. Dulong et Petit, que les atomes de tous les corps simples ont la même capacité pour la chaleur.

XLIII. Mais cette loi se rapporte-t-elle aux atomes physiques ou aux molécules chimiques ? C'est ce qu'il est facile de décider. En effet, si les chaleurs spécifiques doivent être semblables pour les molécules chimiques, on trouvera

peut-être qu'elles sont les mêmes dans les gaz simples ; mais bien certainement on trouvera aussi qu'elles diffèrent dans les gaz composés.

Or, il résulte d'expériences récentes faites avec le plus grand soin par MM. de Larive fils et Marcet, que tous les gaz à volumes égaux ont la même capacité pour la chaleur.

D'où il faut conclure que dans les gaz, la chaleur spécifique est un phénomène qui se rapporte aux atomes physiques, sans avoir de rapport absolu avec les molécules chimiques. S'il en est ainsi pour les gaz, la conséquence doit s'étendre aux corps solides. Dans ce cas, la loi de MM. Dulong et Petit fournira seulement les poids de groupes moléculaires analogues à ceux qui constituent les gaz, et non point les poids des molécules chimiques elles-mêmes. Rien n'empêchera donc que dans les atomes composés, formés par ces corps solides, il entre des fractions d'atomes, de même que nous l'avons admis pour les gaz.

En formant les atomes des corps solides d'après la loi de MM. Dulong et Petit, nous aurons même l'avantage de suivre un système uniforme, et les atomes étant dans tous les cas des groupes au delà desquels la division physique ne peut pas s'effectuer, ils seront par cela même comparables, quoique d'ailleurs ils puissent être formés de molécules chimiques, plus ou moins nombreuses.

XLIV. Les corps qui ne sont point gazeux naturellement, et qui ne peuvent donner naissance à aucune combinaison gazeuse, peuvent encore se grouper d'une manière assez probable, d'après les observations de M. Mitscherlich. Ce savant a reconnu que, dans un sel donné, on pouvait quelquefois remplacer en totalité ou en partie la base par une autre base, l'acide par un autre acide, sans altérer le système de la forme cristalline primitive, quoique la valeur des angles ne soit pas strictement la même. Il appelle *isomorphes*, les corps capables de se remplacer ainsi mutuellement, et l'expérience prouve que ces corps isomorphes, lorsqu'ils sont isolés et qu'ils cristallisent, donnent ordinairement des cristaux semblables pour la forme et très-rapprochés pour les angles. Dans beaucoup de composés isomorphes, on avait admis avant cette importante observation le même nombre d'atomes, et M. Mitscherlich propose de généraliser cette règle, en considérant tous les composés capables de cristalliser de la même manière, ou de se remplacer dans les combinaisons sans altérer les formes de celles-ci, comme renfermant le même nombre d'atomes unis de la même manière.

Quelques exemples éclairciront cette proposition. Dans

les deux oxides de fer, les quantités relatives d'oxigène, pour un poids donné de fer, sont entr'elles :: 2 : 3. On peut en conséquence admettre que 2 ou 3 atomes d'oxigène sont unis à 1 ou 2 atomes de fer. Supposons que le fer entre pour 2 atomes, on aura

Protoxide de fer = { 1 at. fer.
1 at. oxigène.

Peroxide de fer = { 2 at. fer.
3 at. oxigène.

Ceci posé, l'on doit admettre des formules analogues à la première pour le deutoxide de cuivre, le protoxide de manganèse, le protoxide de cobalt, le protoxide de nickel, le protoxide de zinc, la magnésie, la chaux; tous ces corps doivent contenir un atome de métal et un atome d'oxigène. Il en est de même du protoxide de plomb, de la baryte et de la strontiane.

De même, il faut considérer comme analogues au peroxide de fer, l'alumine, le tritoxide de manganèse, l'oxide vert de chrome.

XLV. Mais outre que l'expérience ne nous a pas encore éclairés sur un assez grand nombre de métaux, non compris dans les diverses séries précédentes, il faut ajouter encore, en ce qui concerne l'isomorphisme, que M. Mitscherlich a démontré que le même corps pouvait offrir deux formes primitives différentes et incompatibles. Il a constaté ce fait pour le soufre, parmi les corps simples. La chaux elle-même est tantôt isomorphe avec la strontiane et le protoxide de plomb, tandis qu'elle offre ailleurs une forme différente, et se range alors avec les protoxides de fer, de manganèse, etc., et sert ainsi à lier entre elles deux classes d'oxide différentes en apparence.

M. Mitscherlich explique ces variations singulières, en supposant qu'elles tiennent à une altération dans les rapports des molécules; d'où il conclut que le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; que la forme cristalline est indépendante de la nature des atomes, et qu'elle est déterminée par leur nombre et leur position relative.

Cette circonstance singulière dans la cristallisation des corps jette sur les résultats cristallographiques des doutes qui ne permettent pas de regarder leurs conséquences négatives comme absolues. Quand les résultats sont positifs, ils indiquent des rapprochements au chimiste; mais celui-ci ne doit les admettre que lorsqu'ils sont constatés par un grand nombre d'épreuves, et confirmés par l'analogie des propriétés chimiques.

XLVI. En comparant les poids d'atomes admis par MM. Dulong et Petit, et ceux qui résultent des rapprochements faits par M. Mitscherlich, on arrive à des résultats contradictoires, en ce qui concerne le cobalt.

En effet, si l'on adopte les poids d'atomes inscrits dans le tableau, l'on trouve pour les corps suivants :

Protoxide de zinc	= 403 zinc	+ 100	oxigène.
Protoxide de fer	= 339 fer	+ 100	id.
Deutoxide de cuivre	= 395 cuivre	+ 100	id.
Protoxide de nickel	= 369 nickel	+ 100	id.
Protoxide de cobalt.	= 246 cobalt	+ 66,6	id.

Pour les quatre premiers métaux, il est clair que la combinaison renferme un atome de chaque élément, et l'on doit trouver en effet que les oxides sont isomorphes ; mais pour le dernier, il faudrait considérer le protoxide comme un composé de 3 atomes cobalt et 2 atomes oxigène. Ce genre de combinaison est peu probable, et en outre le composé, d'après les vues de M. Mitscherlich, ne devrait point être isomorphe avec les oxides précédents, tandis qu'il l'est, au contraire. A la vérité, l'on pourrait croire que le cobalt employé par MM. Dulong et Petit contenait du carbone, et que la présence de ce corps a augmenté sa capacité pour la chaleur. L'habileté bien connue de ces deux physiciens rend ce soupçon peu fondé. Il est néanmoins difficile de s'en défendre en observant que le cobalt aurait une capacité de beaucoup supérieure à celle des autres métaux.

A cette seule exception près, tous les autres poids réunissent en leur faveur une masse de probabilités très-remarquables, en ce qu'ils s'accordent à la fois avec les vues de M. Mitscherlich et avec les phénomènes généraux de la chimie.

XLVII. On voit que MM. Dulong et Petit, d'une part, et M. Mitscherlich, de l'autre, ont tiré des propriétés physiques des atomes un parti fort avantageux pour résoudre la question de leur poids relatif. Il existe une autre propriété que les expériences nous permettent d'atteindre, et dont les conséquences méritent d'être discutées : c'est le volume relatif des atomes, pris à l'état solide. Pour arriver à la connaissance de ce volume, il suffit d'avoir par expérience le volume de l'eau déplacée, par un poids connu de ce corps. Or, la densité de chaque corps rapportée à l'eau donne immédiatement ce résultat, puisqu'elle exprime la quantité du corps nécessaire pour déplacer un volume d'eau, qu'on suppose égal à l'unité dans tous les cas. Pour avoir le volume d'un atome, il suffit d'une simple proportion.

$$1^v : d :: x : p \ldots x = \frac{1\,p}{d}$$

d étant la densité du corps, p le poids de son atome, $\frac{p}{d}$ sera donc le volume de l'eau que déplacerait un atome de ce corps.

XLVIII. Comparons maintenant le volume de l'atome de quelques métaux, et commençons par ceux dont M. Mitscherlich a constaté l'isomorphisme.

	Densité.	Poids de l'atome.	Volume de l'atome.
Cuivre.	8.89	395,7	44,4
Manganèse.	8.01	355,7	44,4
Nickel.	8,38	369,7	44,1
Cobalt.	8,50	369,0	43,4
Fer.	7,80	339,2	43,5
Zinc.	7,19	403,2	56,0

Pour les cinq premiers, le volume est le même, ou du moins, les différences sont de nature à se confondre avec les erreurs d'observation. Il n'en est pas de même du zinc. L'écart est trop fort pour qu'on puisse l'attribuer à une pareille cause. Cherchons d'autres points de comparaison pour le zinc; ce seront les métaux dont les oxides contiennent des quantités d'oxigène dans le rapport de 1 : 2, c'est-à-dire le platine, l'étain, le plomb.

	Densité.	Poids de l'atome.	volume de l'atome.
Zinc	7,19	403,2	56,0
Platine.	21,5	1215,2	56,7
Palladium.	12,2	703,7	57,6
Etain.	7,29	734,2	100,8
Plomb.	11,35	1295,0	114,7

Les trois premiers offrent un rapport bien évident entre eux; mais l'étain en est complétement distinct. Quant au plomb, comme le volume de son atome est double de celui du platine, on pourrait le faire rentrer dans la même série en réduisant l'atome à la moitié; mais, dans ce cas, on altérerait le poids que sa capacité pour la chaleur lui attribue.

Nous ne chercherons pas les analogues de l'étain. Le titane est le seul métal qui offre avec lui une analogie prononcée; mais la densité du titane métallique étant encore peu certaine, il serait difficile de faire une comparaison exacte.

Continuons ces sortes de comparaisons.

	Densité.	Poids de l'atome.	Volume de l'atome.
Molybdène	8.6	298.4	34.5
Tungstène	17,4	603,8	34.7

L'identité de volume est presque parfaite, et parmi les métaux, le molybdène et le tungstène sont peut-être ceux qui présentent le plus de propriétés communes :

	Densité.	Poids de l'atome.	Volume de l'atome.
Argent	10,42	675,8	64,3
Or	19,4	1245,0	64,0
Rhodium	11,0	750,0	68,»
Tellure	6,115	403 2	65,9
Bismuth	9,88	1350,»	154,»

Le petit écart offert par le rhodium tient peut-être à ce que la densité de ce métal n'est qu'une approximation. Dans les trois premiers de ces métaux, les quantités d'oxigène des oxides sont dans le rapport de 2 : 3. Il n'y a que peu d'analogie entre eux et le tellure, mais le poids d'atome qui résulte de sa capacité oblige à le placer dans ce groupe. Quant au bismuth, son volume est sensiblement double de celui des précédents.

XLIX. Nous avons admis dans tout ce qui précède, que le poids de l'atome divisé par sa densité donne le volume réel de l'atome; mais après avoir montré que les résultats obtenus ainsi, annoncent l'existence d'une loi physique importante, il faut en discuter la valeur. Il est bien sûr que les molécules des corps ne se touchent pas, par conséquent la densité d'un solide n'est jamais absolue et ne représente point la densité vraie des molécules qui le constituent, mais bien la densité moyenne des molécules solides et de l'espace vide qu'elles laissent entre elles. Par suite, le volume de l'atome déduit de la densité, au lieu de représenter le volume réel de l'atome, donnera ce même volume augmenté de l'espace vide qui entoure l'atome lui-même; il faut donc tenir compte à la fois du volume réel et de la distance des atomes.

Si les atomes des corps solides avaient tous le même volume, et s'ils étaient tous placés à la même distance, ainsi que nous l'avons admis pour les gaz, il est évident que nous aurions trouvé le même nombre dans tons les cas, ou du moins des nombres tels que le poids de l'atome du corps étant divisé ou multiplié par des nombres simples, tous les volumes seraient devenus égaux ; c'est ce qui n'est pas. Nous conclurons donc que dans les solides, les atomes ne sont pas à la fois égaux en volume et placés à la même distance; mais si cela n'est point vrai d'une manière générale, il paraît toutefois que cette loi s'observe dans quelque groupes tels que l'or et l'argent, le tungstène et le molybdène, etc.

Quand les volumes apparents des atomes ne sont pas les

mêmes, on ne sait plus si cela tient à ce que le volume des atomes réels restant le même leur distance seule a changé, ou bien si la distance restant la même, le volume seul a changé ou bien enfin si le volume et la distance ont changé l'un et l'autre.

Comme nous ne pourrions aller plus loin sans entrer dans des hypothèses plus ou moins vagues, nous nous contenterons des considérations précédentes qui suffisent pour montrer qu'il serait difficile d'arriver par ce genre de considérations à des vérités absolues.

L. Plusieurs chimistes anglais, parmi lesquels il faut remarquer M. Thomson, ont admis un rapport simple entre le poids d'atome de l'hydrogène et celui des autres corps. Celui-ci étant le plus faible de tous, les autres seraient des multiples par des nombres très-variables et donnés par l'expérience. On conçoit qu'il n'existe aucune raison connue pour que cela soit ainsi; mais ce résultat ne serait point à rejeter par ce seul motif, si dans tous les cas, l'expérience en démontrait la vérité. On a remarqué que les poids d'atome de quelques corps coïncident d'une manière frappante avec ce point de vue. Tels sont les suivants :

	Résultats obtenus.	Résultats corrigés.	
Hydrogène	6,25.	6.25.	1
Oxigène	100,»	100,»	16
Soufre	201.16.	200,»	32
Carbone	75,33.	75,»	12
Chlore	221,»	225,»	36
Azote	88.63	87,5	14
Cuivre	395,7	400,»	64
Zinc	403,»	400,»	64
Mercure	1264.»	1250,»	200
Or	1243,»	1250,»	200

Les corrections à faire dans tous ces cas sont trop légères pour que l'expérience puisse en démontrer la nécessité. Il est assez difficile de prouver, en effet, que l'oxide rouge de mercure se compose de 1250 mercure et 100 oxigène, au lieu de 1264 mercure et 100 oxigène, comme l'a établi M. Säfstroem. Il en est de même, à peu près de tous les autres cas. On conçoit d'ailleurs que le multiple étant variable, et le poids de l'hydrogène très-petit, tous les résultats de l'expérience peuvent être représentés d'une manière approchée, possibilité qui en définitive ne prouve absolument rien à l'égard de la loi supposée.

Les personnes qui ont proposé ces sortes de corrections, ont pensé que les nombres devenus plus simples rendaient les calculs plus faciles. Dans un ouvrage d'application, où les calculs n'ont pas besoin d'une rigueur absolue, ce point

de vue n'est pas à dédaigner. Je me permettrai donc de simplifier les poids d'atomes toutes les fois qu'il ne sera pas nécessaire de faire violence aux résultats trouvés, et qu'on pourra supposer que la correction est du même ordre que les chances d'erreur. Mais je me bornerai, dans tous les cas peu importants, à supprimer les décimales en modifiant le chiffre des unités, comme dans les calculs ordinaires. Lorsque le poids de l'atome est plus fort que celui de l'oxigène, ce qui est le cas le plus fréquent, les différences qui en résultent sont tout à fait négligeables. Dans le cas contraire, je prendrai le résultat de l'expérience.

LI. La table suivante donne le poids de l'atome des corps simples, tel qu'il sera adopté dans le cours de cet ouvrage. Pour les métaux, on a admis les nombres de MM. Dulong et Petit, le cobalt excepté. Pour les autres, on les a déduits des analogies qui ont paru les plus vraisemblables, comme on le verra dans l'histoire particulière de chaque métal.

Table du poids de l'atome des corps simples.

Oxigène. . . .	100	Or.	1243,00
Hydrogène. . .	6,24	Osmium. . . .	»,»
Chlore.	221,32	Iridium. . . .	»,»
Brôme.	466.40	Platine. . . .	1215,23
Iode.	783.35	Rhodium. . . .	750,65
Fluor.	116.90	Palladium. . .	703,7
Soufre.	201,16	Argent. . . .	1350,60
Sélénium. . . .	494,60	Mercure. . . .	632,9
Azote.	88,52	Cuivre. . . .	395,69
Phosphore. . .	196,15	Urane.	2711,36
Arsenic. . . .	470,12	Bismuth. . . .	1330,40
Bore.	67,99	Étain.	735,29
Silicium. . . .	92,60	Plomb. . . .	1294,50
Carbone. . . .	37,66	Cadmium. . . .	696,77
Chrôme. . . .	351,86	Zinc.	403,22
Molybdène. . . .	596,86	Nickel. . . .	369,75
Tungstène. . . .	1183,20	Cobalt. . . .	369,00
Antimoine. . . .	806,45	Fer.	339,21
Tellure. . . .	403,22	Manganèse. . .	355,78
Tantale. . . .	1152,87	Cérium. . . .	574,72
Titane.	389,10	Zirconium. . .	420,21
Yttrium. . . .	402,57	Strontium. . .	547,30
Glucinium. . . .	331,28	Barium. . . .	856,93
Aluminium.. . .	171,66	Lithium. . . .	127,80
Magnésium.. . .	158,36	Potassium. . .	487,915
Calcium.. . . .	256,03	Sodium. . . .	290,92

§ VI. COMBINAISON DES CORPS.

LII. En général on admet l'existence de deux forces attractives qui agissent dans les mouvements moléculaires des

corps ; la première s'exerce sur les molécules homogènes, c'est la force de *cohésion* ; la seconde ne produit ses effets que sur les molécules de nature différente, c'est *l'affinité*.

Nous n'avons pas à nous expliquer ici sur la nature de la force désignée par le nom de force de cohésion. Il nous suffira d'observer qu'on en mesure l'énergie par l'effort nécessaire pour rompre une masse de chaque substance ; d'où il suit que la cohésion est nulle ou presque nulle dans les gaz, qu'elle est très-faible dans les liquides, et qu'elle est bien plus grande dans les solides ; d'ailleurs elle varie beaucoup dans cette dernière classe de corps.

Quant à l'affinité, nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire d'en admettre l'existence comme force particulière, et nous croyons que les considérations suivantes suffiront pour le démontrer.

LIII. Les combinaisons chimiques s'effectuent toujours entre les molécules des corps. Ces molécules sont tellement petites que nous ne pouvons les voir, et de cela seul, nous sommes obligés de conclure que deux corps solides ne pourront presque jamais se combiner. Quelque soin qu'on prenne pour les réduire en poussière, ils ne seront jamais ramenés à l'état moléculaire, et la force de cohésion s'opposera aux mouvements de leurs molécules respectives qui ne pourront par suite se placer convenablement les unes à l'égard des autres, pour que la combinaison ait lieu.

La première condition à observer pour que deux corps réagissent chimiquement, consiste donc à ramener l'un d'eux au moins, à l'état liquide ou gazeux, pour que ses molécules soient mobiles et capables de prendre à l'égard des molécules de l'autre corps, la position qui convient à la combinaison.

Assez souvent cette condition suffit. Dans ce cas la combinaison est plus rapide, quand les deux corps sont amenés à la fois, à l'état liquide ou gazeux. Le mélange est alors en effet bien plus intime, puisque toutes les molécules sont libres ; et les mouvements moléculaires sont plus faciles et plus prompts, puisque les deux sortes de molécules y participent également.

LIV. Quelquefois la combinaison n'a point lieu entre deux corps par leur simple contact, quoiqu'elle puisse s'opérer par l'intervention de l'électricité, du calorique ou de la lumière.

L'électricité n'agit le plus souvent qu'en élevant la température. L'action de la lumière est très-bornée ; elle est

d'ailleurs peu connue, en sorte qu'il suffira d'étudier celle du calorique.

Lorsqu'il s'agit de combiner simplement deux corps, l'influence du calorique se conçoit aisément, puisqu'il écarte leurs molécules de manière à diminuer l'influence de la cohésion; mais si, au premier abord, cette explication paraît satisfaisante, un examen plus attentif en démontre toute l'insuffisance. En effet, elle peut à la rigueur s'appliquer aux cas nombreux où deux corps réagissent dès qu'ils sont amenés à l'état liquide, mais elle ne rend nullement raison des effets qu'on observe sur une foule de corps, qui, sans éprouver de changement d'état, ne peuvent néanmoins se combiner qu'à une chaleur rouge. L'oxigène et l'hydrogène en offrent un exemple familier et frappant; mêlés, ces deux corps restent sans action, soit qu'on les abandonne à eux-mêmes, soit qu'on les comprime lentement, même à un très-haut degré, tandis qu'une chaleur rouge en détermine la combinaison tout à coup.

Ainsi le calorique exerce deux sortes d'effets sur les corps qu'il s'agit de combiner ; le premier consiste à diminuer l'attraction des molécules similaires en augmentant leur distance, le second et le plus important consiste à accroître singulièrement la tendance que des molécnles dissemblables ont à se réunir.

Nous ne pouvons donc expliquer les phénomènes chimiques par la seule considération des effets mécaniques de la chaleur; voyons s'il nous sera plus facile d'y parvenir en étudiant les effets de l'électricité.

LV. Depuis longtemps on a soupçonné entre les forces électriques et les forces chimiqucs ordinaires une analogie que le temps n'a fait que coufirmer et que les vues présentées par MM. Davy, Berzélius, et surtout par M. Ampère, ont rendue presque certaine.

Le premier phénomène qui ait attiré l'attention sur ce sujet présente en effet une analogie singulière. Toutes les fois que les deux électricités de nom contraire se combinent, il y a production de chaleur et même de lumière. Toutes les fois que deux corps se combinent, il y a production de chaleur aussi, et si la combinaison est vive, la chaleur développée est assez forte pour qu'il y ait apparition de lumière.

Plus tard, on observa que sous l'influence de deux sources d'électricité de noms contraires, tous les corps composés se trouvaient détruits et ramenés à leurs éléments; c'est ce qui arrive, quand on met un composé quelconque, pourvu qu'il puisse livrer passage au fluide électrique, en contact

avec les deux pôles d'une pile. Ce composé est promptement détruit, et tandis que l'un des corps dont il est formé se rassemble autour du pôle négatif, l'autre va se rendre au pôle positif. Il paraît évident que dans ce cas, les deux sources de fluide électrique ont restitué aux molécules, l'électricité qu'elles avaient perdue, au moment de leur combinaison.

Enfin, au moment même où cette combinaison s'effectue, il y a dégagement d'électricité ; la pile elle-même nous en offre un exemple. Il est à peu près sûr que l'électricité qu'elle fournit provient surtout de l'action chimique qui s'exerce entre les acides qu'on emploie et les métaux qui forment la pile.

Ceci suffit pour montrer que le développement des forces chimiques coïncide, soit dans les décompositions, soit dans les combinaisons, avec un développement de forces électriques. Voyons si, au moyen de ces dernières, il ne serait pas possible de tout expliquer, sans avoir recours aux premières.

LVI. Il faut pour cela qu'on puisse expliquer pourquoi, dans l'acte de la combinaison, il y a production de chaleur. de lumière même et d'électricité, et pourquoi les molécules combinées restent unies tant qu'on ne fait pas intervenir de nouvelles forces. C'est ce qu'il est facile de faire, en adoptant les vues de M. Ampère à ce sujet.

Concevons d'abord que les molécules des corps ont une électricité qui leur est propre et dont elles ne peuvent jamais se séparer ; il est bien évident que ces molécules ne pourront exister dans une atmosphère de fluide neutre, sans en décomposer une partie et sans se trouver enveloppées d'une atmosphère de nom contraire à celle qui leur est propre, ainsi que cela s'observe dans la bouteille de Leyde.

Il faudra donc concevoir chaque molécule positive comme étant entourée d'une atmosphère négative, et chaque molécule négative comme l'étant à son tour d'une atmosphère positive. Ceci admis, tout le reste devient facile à entendre.

En effet, lorsque deux molécules se rapprocheront, leurs atmosphères venant à se combiner reproduiront du fluide neutre. Si les molécules sont l'une et l'autre fortement électriques, les atmosphères elles-mêmes seront très-étendues ou très-denses, et leur combinaison produira, non-seulement de la chaleur, mais encore de la lumière. Les atmosphères étant détruites, ou du moins l'une d'elles, les molécules resteront combinées puisqu'elles ont conservé leurs électricités

propres. Ainsi, dans toute combinaison, il y aurait deux mouvements attractifs distincts : celui qu'exercent les atmosphères l'une sur l'autre, celui qui est dû à l'action des molécules elles-mêmes ; le premier n'est qu'un phénomène transitoire ; le second est permanent.

LVII. S'il est facile de rendre compte de la stabilité des composés, de la chaleur et de la lumière qui accompagnent leur formation, il n'en est pas de même du dégagement d'électricité qui paraît aussi se manifester constamment pendant les réactions chimiques. En effet, soit qu'on admette que les deux atmosphères sont en proportion convenable pour former le fluide neutre, soit qu'on admette que l'une des atmosphères est en excès relativement à l'autre, la destruction des deux atmosphères, ou de l'une d'elles, devrait toujours être complète et s'opérer autour des molécules mêmes, sans dispersion sensible du fluide.

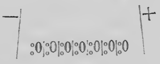
Pour concevoir comment il se fait qu'on observe toujours un dégagement considérable d'électricité en pareil cas, il faut se reporter aux circonstances mêmes de l'expérience ; elle se réduit en général à opérer la combinaison de deux corps dans un vase où l'on fait plonger les deux extrémités d'un galvanomètre. Les fils métalliques du galvanomètre offrent donc à l'électricité un passage facile, et c'est en cela que consiste toute l'explication du phénomène. Concevons, en effet, deux molécules électrisées en sens inverse et placées aux deux extrémités d'un arc métallique. Tant qu'elles seront éloignées, leurs atmosphères resteront en place ; mais si on les rapproche suffisamment pour que la combinaison s'effectue, les atmosphères se combinant tout à coup, les molécules mises à nu pourront emprunter au fil une portion de son électricité, et il s'établira dans le fil un courant électrique qui durera jusqu'à ce que les molécules soient combinées. Il est évident que la molécule positive prendra du fluide négatif dans le fil, et que la molécule négative lui empruntera au contraire du fluide positif.

M. Becquerel a observé ce phénomène dans les actions chimiques vives, telles que celle qui a lieu entre l'acide nitrique et le cuivre ou le zinc ; mais il a vu aussi que dans les actions plus faibles, ainsi que dans celles qui s'exercent sur des matières moins propres à conduire l'électricité, le mouvement apparent du fluide dans le fil avait lieu en sens inverse ; il est encore assez facile de rendre compte de cette anomalie. Alors, en effet, les atmosphères trouvant dans le fil un passage plus facile que celui qui leur est offert par la matière même qu'elles enveloppent, se réuniront au travers du fil en grande partie, au moment de la combinaison des

molécules; d'où il suit que la molécule négative fournira au fil du fluide positif au lieu d'en prendre, et que la molécule positive donnera à ce même fil du fluide négatif au lieu de lui en enlever.

LVIII. S'il est facile de concevoir les phénomènes qui se passent pendant la combinaison des corps, il ne l'est pas moins de représenter les phénomènes de décomposition. Nous nous contenterons d'exposer ici l'explication des effets de la pile, renvoyant aux sections suivantes ceux qui se rattachent aux phénomènes chimiques ordinaires.

Supposons qu'on vienne à plonger les deux pôles d'une pile dans l'eau, il est évident que les molécules du liquide, voisines de chaque pôle, se disposeront de manière à présenter leurs molécules positives au pôle négatif, et leurs molécules négatives au pôle positif. Les molécules suivantes prendront une disposition symétrique à l'égard des premières, et toujours telle que les molécules positives seront tournées vers les molécules négatives, et ainsi de suite. On pourra donc se représenter une file de molécules allant d'un pôle à l'autre, et disposées de la manière suivante :

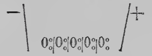


En représentant par $^{\circ}_{\circ}$ les deux molécules d'hydrogène, et par O la molécule d'oxigène. Il est clair qu'au moment où la molécule d'oxigène qui touche le pôle positif, aura pris l'électricité positive nécessaire pour se constituer une atmosphère suffisante, elle repoussera et sera repoussée par les molécules d'hydrogène, auxquelles primitivement elle était combinée. Devenue libre, elle se dégagera; il en sera de même des molécules d'hydrogène à l'autre pôle; il restera donc une file ainsi formée :

— \ 0|$^{\circ}_{\circ}$0|$^{\circ}_{\circ}$0|$^{\circ}_{\circ}$0|$^{\circ}_{\circ}$0|$^{\circ}_{\circ}$ / +

Mais cet état ne pourra durer qu'un instant très-court; toutes les molécules d'hydrogène étant repoussées par le pôle positif qui attire au contraire celles de l'oxigène, et toutes les molécules d'oxigène l'étant à leur tour par le pôle négatif qui attire à son tour les molécules d'hydrogène. Ces deux circonstances suffiront pour rompre l'équilibre,

toutes les molécules d'eau seront détruites et instantanément réformées. On aura donc cette nouvelle disposition :



Mais cette situation ne pourra durer que pendant un temps très-court, à cause de l'influence permanente des pôles ; les molécules éprouveront une demi-révolution, et reviendront à la position supposée en premier lieu, l'oxigène se tournant vers le pôle positif et l'hydrogène vers le pôle négatif. Alors le phénomène recommencera et se reproduira autant de fois qu'il y aura de molécules d'eau décomposée.

Il est donc certain que sous tous les rapports, la théorie proposée par M. Ampère, satisfait aux exigeances des phénomènes connus. L'électricité des atmosphères explique à la fois la production de chaleur et de lumière qui se manifeste dans les combinaisons vives et le mouvement électrique qui les accompagne toujours. L'électricité des molécules mêmes, explique à son tour, la stabilité des combinaisons et enfin les phénomènes de décomposition se conçoivent par la restitution des atmosphères électriques dont les molécules libres doivent toujours être enveloppées.

LIX. La seule objection qui reste à résoudre a été souvent reproduite et mérite par conséquent d'être discutée. Dans tout ce qui précède nous avons supposé que les molécules étaient pourvues d'une électricité permanente positive ou négative. On ne pourrait donc expliquer, comment il se fait qu'une molécule est tantôt positive, tantôt négative dans diverses combinaisons. Ainsi le chlore, le brôme, l'iode jouent le rôle positif à l'égard de l'oxigène, et le rôle négatif à l'égard de l'hydrogène. Ceci peut s'entendre aisément, en supposant qu'il n'existe réellement qu'un seul fluide électrique, le fluide positif, et que les corps électrisés négativement sont seulement privés d'une portion de ce fluide. Ainsi, en prenant comme unité l'électricité de la terre à sa surface, on aurait des molécules électrisées au dessus et au dessous de cette unité. Rien n'empêcherait alors la molécule à moitié électrisée d'être positive à l'égard de celle qui le serait au quart, et négative à l'égard de celle qui le serait deux ou trois fois plus que le sol.

LX. Une difficulté plus réelle est celle-ci. Le chlore est positif à l'égard de l'oxigène, l'un et l'autre sont négatifs à l'égard du calcium, et par conséquent, relativement à ce

corps, l'oxigène doit être plus négatif que le chlore. Cependant le chlore chasse l'oxigène de l'oxide de calcium et prend sa place. La chimie présente une foule de phénomènes semblables qui sont restés sans explication, jusqu'à présent, dans les idées électriques. Les partisans de l'affinité en rendent compte en disant que le chlore a plus d'affinité pour le calcium que l'oxigène; mais c'est rapporter le fait sans remonter à sa cause. Sans vouloir rien préjuger à l'égard de celle-ci, nous pensons qu'elle peut se trouver dans le nombre même des molécules, ou, en d'autres termes, dans les quantités absolues d'électricité qu'elles contiennent. Ainsi, dans l'exemple qui nous occupe.

1 molécule de chlore est positive à l'égard de 2, 2 1/2, 3 1/2 molécules d'oxigène.

2 molécules de chlore sont négatives à l'égard de 1 molécule d'oxigène.

En effet, dans l'oxide de chlore, l'acide chlorique et l'acide perchlorique, chaque molécule de chlore est combinée respectivement avec 2, 2 1/2, 3 1/2 molécules d'oxigène, et dans la décomposition de l'oxide de calcium par le chlore, chaque molécule d'oxigène est remplacée par deux molécules de chlore. Par conséquent, si on représente par 2, l'électricité négative de l'oxigène, et par 3 celle du chlore, on aura en présence dans les oxides de chlore 3 contre 4, 5 et 7, le chlore sera donc positif. Si, au contraire, on compare deux molécules de chlore, et une seule d'oxigène, on aura 6 contre 2, et alors le chlore deviendra négatif.

Mais, pour qu'une telle explication pût suffire, il faudrait que les effets de ce genre fussent constants, et c'est là ce qui n'arrive point. En effet, le chlore ne chasse pas toujours l'oxigène, même quand deux molécules doivent en remplacer une seule. Tel est le cas de l'action du chlore sur l'oxide d'aluminium, l'acide silicique, l'acide borique, etc.

Il faut donc admettre que les rapports électriques n'influent pas seuls sur les réactions chimiques, et que dans certains cas le nombre des molécules, leur position relative, et peut-être d'autres circonstances encore, peuvent introduire dans les phénomènes, des modifications que l'on ne peut encore ni prévoir ni expliquer, et que l'expérience seule nous apprend à connaître.

§ VII. DES CORPS COMPOSÉS.

LXI. La restriction que nous venons de faire dans la section précédente doit s'appliquer aussi aux idées qui nous restent à exposer, mais toutefois elle ne doit pas nous empêcher de grouper autour de la théorie électrique les

nombreux phénomènes qu'elle permet de prévoir ou d'expliquer.

En admettant que la stabilité des combinaisons est due à la réaction des électricités de nom contraire propres aux molécules des corps, il est évident que cette stabilité sera variable, et à cet égard l'expérience montre en effet des différences prodigieuses entre les diverses classes de composés. Voyons si, à l'aide de la théorie, on peut prévoir les phénomènes que l'expérience a constatés.

Les molécules les plus distantes à l'égard de leur état électrique seront aussi celles qui offriront les combinaisons les plus stables. Ce principe fondamental est tout à fait confirmé par l'expérience.

Dans une série quelconque de combinaisons, celles qui ont lieu atome à atome doivent généralement être les plus stables. En effet, quand un composé renferme plusieurs molécules semblables, celles-ci exercent l'une sur l'autre une action répulsive qui tend à détruire le composé, ou du moins à diminuer beaucoup sa stabilité.

Ainsi les combinaisons

	de 1 atome	pour 1 seront les plus stables.
Celles	de 2 at.	pour 1 le seront moins.
	de 3 at.	pour 1 encore moins.
	de 4, 5 ou 6	pour 1 encore moins.

Prenons un exemple.

2 at. azote + 1 at. oxigène = protoxide d'azote.
1 at. azote + 1 at. oxigène = deutoxide d'azote.
1 at. azote + 2 at. 1/2 oxig. = acide hyponitreux.
1 at. azote + 2 at. oxigène = acide nitreux.
1 at. azote + 2 at. 1/2 oxig. = acide nitrique.

Laissant de côté l'acide nitreux, dont la composition est équivoque, il est clair que le deutoxide d'azote est de tous ces composés celui qui résiste le mieux à l'action des autres corps, et que c'est par conséquent le plus stable de tous. En effet, une foule de matières peuvent enlever assez d'oxigène à l'acide nitrique pour le ramener à l'état de deutoxide d'azote, sur lequel elles n'ont pas d'action. L'acide hypo-nitreux est si peu stable, qu'on ne peut l'obtenir isolé. Enfin, entre le protoxide d'azote et le deutoxide on observe une différence qui serait inintelligible, si on n'avait recours aux principes précédents, et qui, en les admettant, devient au contraire une de leurs conséquences immédiates.

En effet, le protoxide d'azote renferme un volume d'azote et un demi-volume d'oxigène condensés en un seul; le deutoxide contient un demi-volume d'oxigène et un demi-volume d'azote, formant aussi un seul volume; d'où l'on

voit, qu'à l'égard des autres corps ils offrent l'un et l'autre de l'oxigène au même degré de densité. Cependant le deutoxide d'azote éteint la flamme des bougies, et le protoxide entretient la combustion presque aussi bien que l'oxigène pur. Cette différence s'entend très-bien quand on admet que l'addition de la molécule d'azote nécessaire pour transformer le deutoxide en protoxide diminue la stabilité du composé par la répulsion que les deux molécules d'azote exercent l'une sur l'autre, de même que dans l'acide nitrique cette stabilité est diminuée par la répulsion des molécules d'oxigène entre elles.

On admet maintenant que le deutoxide de cuivre et le deutoxide de mercure renferment l'un et l'autre un atome de métal pour un atome d'oxigène, tandis que dans leurs protoxides, il y a deux atomes de métal pour un atome d'oxigène. D'après cela il est évident que ces protoxides doivent être moins stables que les deutoxides. Cela est si vrai, que le protoxide de mercure n'a jamais pu être isolé, et que le protoxide de cuivre, sous l'influence des acides, se transforme presque toujours en métal et en deutoxide.

Il en sera de même des peroxides renfermant plusieurs atomes d'oxigène, pour un seul atome de métal. La répulsion des molécules d'oxigène déterminera facilement leur passage à l'état de protoxides à un atome, les atomes supplémentaires d'oxigène étant mis en liberté. C'est ce qu'on observe surtout avec les protoxides alcalins, que l'action seule de l'eau transforme en protoxides, en mettant leur oxigène en liberté.

LXII. N'allons pas croire toutefois, que les combinaisons d'atome à atome soient constamment les plus stables : s'il en était ainsi, le problème de la théorie atomique serait résolu. Mais la théorie d'accord encore avec l'expérience indique assez qu'il faut tenir compte des quantités relatives d'électricité dans les molécules : ainsi l'on trouvera que les combinaisons les plus fortes sont celles où les électricités respectives sont le mieux dissimulées, et qui ont lieu d'ailleurs atome à atome ; d'où il suit que s'il faut deux atomes d'un corps pour neutraliser l'électricité d'un atome de l'autre, le composé ainsi formé pourra être plus stable que celui qui les contiendrait atome à atome. De sorte que l'on peut seulement inférer de ce qui précède, que suivant les circonstances, les combinaisons les plus stables seront celles d'un atome à 1. de 2 à 1 ou de 2 à 3, sans qu'on puisse deviner avec certitude, à laquelle de ces catégories appartient le composé produit.

Il est du reste évident que si au lieu d'envisager des composés binaires, on considère des composés ternaires, les phénomènes seront les mêmes. En effet, en ajoutant du chlore à un oxide, de l'iode à un sulfure, etc., on se place presque dans la même situation, que si l'on avait ajouté de l'oxigène à l'oxide, du soufre au sulfure, puisque le chlore et l'oxigène, l'iode et le soufre sont tous négatifs, à l'égard du métal, et par conséquent répulsifs entre eux.

LXIII. Il faut distinguer soigneusement ce cas de celui qui se présente, lorsque deux composés binaires se combinent. La stabilité doit être alors presque toujours augmentée, en vertu de la considération suivante. On ne peut croire que dans un composé de ce genre, les molécules prennent une disposition indifférente; elles doivent au contraire, se disposer toujours de manière que les atomes inversement électrisés se trouvent en présence.

+ 00 —
— 00 +

La fig. ci-dessus donne une idée de ce genre de combinaison. Les atomes électrisés en sens contraire se trouvant les plus près et les autres les plus éloignés, les forces attractives doivent être réellement augmentées quoique des forces répulsives s'y soient jointes.

Les sels sont tous des composés de cette forme, et l'expérience prouve que dans les sels la stabilité de l'acide et de la base sont l'une et l'autre augmentées. Ainsi l'acide sulfurique libre est décomposé par une chaleur rouge, tandis que ce même acide combiné avec la potasse, la soude, la chaux, etc., résiste à la plus haute température qu'on puisse produire. De même l'oxide d'argent qui se réduit au dessous de la chaleur rouge, peut résister à une température très-élevée, une fois combiné avec l'acide borique ou phosphorique.

Il est même possible que les nouvelles forces attractives soient assez énergiques pour déterminer la production de nouveaux composés binaires qui se séparent alors, si leur propre constitution le permet.

La répulsion que les molécules de même signe exercent l'une sur l'autre, répulsion qui nous a servi à expliquer plus haut les effets qu'on observe dans la formation des composés multiples, va nous servir maintenant à expliquer aussi ceux que l'on observe entre deux corps qui contiennent un excès de molécules semblables. Ces corps tendent à se décomposer mutuellement, par suite de cette action répulsive.

En effet, c'est ainsi qu'on peut se rendre compte de l'action des acides sur beaucoup de peroxides qui perdent sous leur influence une portion de leur oxigène. C'est ainsi qu'on peut concevoir l'action si bizarre et si remarquable de l'eau oxigénée sur certains oxides. Ce composé perd par le contact de l'oxide d'argent, par exemple, la moitié de son oxigène, repasse à l'état d'eau, chasse l'oxigène de l'oxide et le ramène à l'état métallique. Quand on envisage ce simple fait, avec les anciennes idées de l'affinité, il est inintelligible, tandis qu'avec les idées électriques, il pouvait en quelque sorte être prévu.

Enfin, si l'on envisage sous ces nouveaux rapports, l'influence décomposante de l'électricité, on pourra facilement concevoir comment il arrive que le temps peut suppléer à la puissance. En effet, si les molécules d'un composé sont soumises à une action forte, elles éprouveront des changements de situation brusques et subits, et la décomposition s'effectuera en quelques minutes. Si, au contraire, l'action est faible, les mouvements moléculaires ne pourront s'opérer avec rapidité; mais pourvu qu'elle soit continue, les molécules, avec le temps, prendront la situation convenable, et la décomposition s'opérera encore. C'est ainsi que M. Becquerel est parvenu à décomposer des corps assez stables, par l'emploi de forces infiniment faibles, mais dont il a prolongé l'influence pendant plusieurs mois.

§ VIII. RÉACTION DES CORPS LES UNS SUR LES AUTRES.

LXIV. Pour entendre ces réactions il serait nécessaire d'établir la série des rapports électriques qui doivent exister entre les corps simples. Mais on est loin de pouvoir le faire avec certitude. Nous nous contenterons de dire ici que l'hydrogène est positif à l'égard de tous les corps et que les autres substances simples non métalliques sont négatives à l'égard des métaux.

Nous comparerons plus loin les corps non métalliques entre eux, et l'on trouvera dans les volumes suivants des séries propres à offrir quelques généralités du même genre à l'égard des métaux eux-mêmes.

LXV. On peut grouper de la manière suivante les réactions que les corps exercent les uns sur les autres:

1° La combinaison de deux corps simples.

2° La décomposition d'un composé binaire par un corps simple.

3° La décomposition réciproque de deux composés binaires.

Il est évident que ce cadre pourra comprendre aussi les réactions des corps composés, toutes les fois que ceux-ci agiront en masse, car alors leur rôle sera précisément le même que celui des corps simples.

Examinons successivement ces divers cas.

LXVI. La combinaison de deux corps simples présente des phénomènes déjà décrits (LVI) et suffisamment discutés pour qu'il ne soit pas nécessaire d'y revenir. Il en est de même de la combinaison de deux corps binaires (LVIII) dont nous avons donné plus haut une notion suffisante.

Nous avons à étudier maintenant les phénomènes de la décomposition d'un corps par un autre. Celle-ci peut offrir plusieurs cas, sur lesquels nous allons présenter quelques idées générales. Le plus simple de tous est celui que nous avons signalé plus haut en parlant de l'action du chlore sur la chaux (LIX); et en effet, l'on ne peut rencontrer aucune difficulté dans l'explication de ces sortes de phénomènes. Quand on soumet l'oxide de calcium à l'action du chlore, l'oxigène est expulsé, le chlore s'empare du calcium et forme du chlorure de calcium. D'un autre côté, si l'on fait agir l'oxigène sur le chlorure de calcium, l'effet est nul, dans quelque circonstance qu'on se place. Il en est de même de l'action de l'iode sur le protoxide de potassium, etc. Ainsi l'on peut dire que le chlore est plus négatif que l'oxigène à l'égard du calcium, de sorte qu'à mesure que les molécules du chlore s'approchent des molécules de l'oxide, elles attirent le métal et repoussent l'oxigène. Les molécules de ce dernier corps devenant libres reprennent leur état gazeux, tandis que le chlore s'unit au métal mis à nu. Tous les phénomènes de simple déplacement devront s'entendre de la même manière.

Ce n'est pas ainsi qu'on peut expliquer l'action du soufre sur les oxides et celle de l'oxigène sur les sulfures, par exemple. Nous savons positivement que l'oxigene est bien plus négatif que le soufre; aussi le soufre ne chasse-t-il l'oxigène de ses combinaisous qu'au moyen de réactions compliquées. Ainsi, quand on fait agir le soufre sur l'oxide de cuivre, il se forme bien du sulfure de cuivre, mais en même temps il se dégage de l'acide sulfureux. D'où l'on voit que le sonfre s'est présenté à la fois à la combinaison comme négatif à l'égard du métal, et positif à l'égard de l'oxigène, et que le concours de ces deux actions lui a permis de détruire une combinaison qui aurait résisté à chacune d'elles, considerée isolément. C'est absolument le même genre d'effet qui se passe dans une foule de cas, où l'action d'un corps sur un composé reste nulle, tant qu'elle

n'est point aidée de celle d'un autre corps jouant un rôle inverse de celui du premier. Ainsi, le chlore est sans action sur certains oxides, c'est-à-dire que le chlore seul ne peut en chasser l'oxigène ; mais si on ajoute du charbon, l'action a lieu parce qu'alors le charbon s'empare de l'oxigène ; de sorte que des oxides que le charbon seul ne décomposerait pas, que le chlore seul ne pourrait pas non plus détruire, le sont toujours par un mélange des deux. La silice, l'alumine, l'acide borique sont dans ce cas. De même des oxides qui résistent à l'action du soufre seul, sont décomposés par un mélange de soufre et de carbone ; l'oxide de titane et quelques autres sont dans ce cas.

LXVII. Ceci compris, il ne sera pas difficile de concevoir, que l'action pourra se trouver favorisée aussi, par une circonstance inverse. Quand on fait agir l'oxigène sur un sulfure, par exemple, il se forme le plus souvent de l'acide sulfureux et un oxide métallique. L'oxigène joue donc à la fois le rôle négatif à l'égard du soufre et du métal, et cette double action favorise la destruction du sulfure. On s'explique ainsi pourquoi le chlore décompose tous les iodures, tandis que l'oxigène n'en détruit qu'un petit nombre. C'est qu'en opérant comme on le fait ordinairement, l'oxigène ne peut se combiner à l'iode, et que le chlore le peut toujours au contraire. Ainsi l'oxigène n'exerce sur ces iodures qu'un effet simple, et le chlore produit toujours une action double.

Dans tout ce que nous venons de dire, nous n'avons envisagé que des corps simples gazeux agissant sur des solides. Les phénomènes seront différents si l'action se passe entre deux liquides. Mais comme ceci s'applique surtout aux corps composés, nous supposerons que c'est sur eux qu'on opère.

Si l'on a un sel en dissolution dans l'eau, et qu'on y ajoute un acide, il est probable que les molécules de l'acide se porteront du côté où se trouvent les molécules de la base qui fait partie du sel. On aura ainsi une espèce de sel à double acide, c'est-à-dire un sel dont la base sera attirée de deux côtés par deux acides différents, qui d'ailleurs se repoussent mutuellement. Si la quantité d'eau employée est assez grande, et que les deux acides y soient très-solubles, rien n'annoncera qu'il se soit opéré quelque changement dans la constitution des corps employés. Ainsi, quand on ajoute de l'acide nitrique à un sulfate, ou de l'acide sulfurique à un nitrate, pourvu que les matières soient étendues d'eau, rien n'annonce qu'elles aient éprouvé d'altération.

C'est qu'en effet, la décomposition n'a réellement pas eu lieu, et qu'il s'est établi un état d'équilibre entre les molécules de la base et celles des deux acides, état qui reste permanent, tant qu'on ne fait pas intervenir une nouvelle force ; mais si l'acide du sel était gazeux et l'autre fixe, alors la décomposition s'effectuerait, car les molécules de l'acide gazeux seraient repoussées assez loin de la base pour que le faible effort qui tendrait à les retenir, ne pût combattre leur élasticité naturelle. D'un autre côté, si le sel renfermait un acide solide et insoluble dans l'eau, la séparation s'en effectuerait encore parce que les molécules de l'acide seraient sollicitées à se réunir par la force de cohésion, qui suffirait pour détruire la légère influence conservée par la base.

On s'explique ainsi comment il se fait, que l'acide borique, par exemple, puisse paraître quelquefois sans effet sur les nitrates, ainsi que l'acide nitrique sur les borates, tandis que sous d'autres conditions l'acide borique décomposera les nitrates, de même que l'acide nitrique pourra décomposer les borates à son tour. En effet, si on mêle de l'acide nitrique avec une dissolution chaude de borate de potasse, l'effet paraîtra nul, parce que l'acide nitrique sera retenu par l'eau et l'acide borique aussi ; mais si on laisse refroidir, il se formera un dépôt d'acide borique, et la liqueur renfermera du nitrate de potasse : c'est que l'acide borique étant peu soluble à froid, la cohésion de ses molécules a pu intervenir avec succès. Quand l'effet est produit, on n'a qu'à soumettre le liquide à l'évaporation sans enlever l'acide borique, et bientôt on voit l'acide nitrique se rendre dans le récipient, et le borate de potasse se reformer ; c'est qu'alors l'acide nitrique qui est volatil, et l'acide borique qui est fixe, se sont trouvés dans des conditions opposées au cas précédent. En effet, rien ne sollicite plus la séparation de l'acide borique, tandis que la tension des molécules de l'acide nitrique est devenue capable de vaincre l'effort que la potasse fait pour les retenir.

On peut se représenter ces trois cas de la manière suivante :

En dissolution chaude.	A froid.	Par l'evaporation.
— 0 0 + acide nitrique.	— 0 0 + } nitrate de	— 0 0 + acide nitrique.
+ 0 0 — potasse.	+ 0 0 — } potasse,	+ 0 0 — } Borate de
— 0 0 + acide borique.	+ 0 0 + acide borique.	— 0 0 + } potasse.

C'est-à-dire, d'une manière générale, que dans les réactions entre les liquides, il ne peut se manifester d'effet sensible, qu'autant que l'un des corps perd l'état liquide en passant à l'état de fluide élastique, ou bien en se solidifiant.

LXVIII. Le genre d'effet que nous étudions ici comprend quelques phénomènes qu'il suffit d'énoncer pour en faire sentir toute l'importance. A la chaleur rouge, l'hydrogène réduit l'oxide de fer, produit de l'eau, et ramène le fer à l'état métallique. A la même température, le fer décompose l'eau, produit de l'oxide de fer, et dégage de l'hydrogène. Voilà donc deux effets inverses. De même l'eau décompose le carbonate de potasse formé de l'hydrate de potasse, et dégage l'acide carbonique, tandis que l'acide carbonique décompose à son tour l'hydrate de potasse, reproduit du carbonate, et dégage l'eau.

Nous ne pouvons expliquer ces faits, ni par la volatilité, ni par la fixité de l'un des corps, les circonstances étant les mêmes de part et d'autre; mais il est facile de voir qu'ils n'ont lieu que dans le cas où les corps réagissants sont très-rapprochés par leur énergie électrique. En outre, les rapports de température entre les deux corps agissants sont loin d'être les mêmes. Ainsi, le fer rouge décompose la vapeur d'eau, qui est bien loin d'avoir cette température quand elle parvient sur le métal; l'oxide de fer rouge aussi est décomposé par l'hydrogène, qui lui-même ne peut point avoir cette haute température quand il arrive sur ce corps. Il faut donc admettre que l'élévation de température exalte les propriétés électriques des corps, au point de rendre le fer chaud plus positif à l'égard de l'oxigène froid, que ne l'est l'hydrogène à l'égard de l'oxigène quand ils sont à la même température; tandis que d'autre part l'oxigène chaud est plus négatif à l'égard de l'hydrogène froid qu'il ne l'est à l'égard du fer pris à la même température que lui. Ce que l'on sait de l'influence de la chaleur

sur les propriétés électriques du corps s'accorde assez avec cette explication.

LXIX. Il nous reste à exposer les phénomènes de double décomposition, et les faits sont si simples, que nous nous bornerons à examiner deux cas : l'action réciproque de deux composés binaires et l'action des sels les uns sur les autres.

Nous avons déjà dit que deux corps binaires mis en présence, doivent se disposer de façon que leurs molécules inversement électrisées se rapprochent les unes des autres ; de manière que l'on n'a plus à s'occuper que de l'examen des circonstances qui peuvent déterminer la réunion des éléments sous une nouvelle forme.

+ −	+ −	+ | −	+ −
0 0	0 0	0 | 0	0 0
0 0	0 0	0 | 0	0 0
− +	− +	− | +	−

On peut distinguer ici, quatre principaux phénomènes : ou bien les deux composés s'unissent purement et simplement et donnent naissance à un composé salin ; ou bien ils se rapprochent sans former d'union stable ; ou bien ils se décomposent mutuellement ; ou bien enfin le corps négatif de l'un s'unit au corps positif de l'autre, tandis que les deux autres éléments deviennent libres. Les quatre figures précédentes expriment ces divers rapports.

Admettons pour un moment que tous les composés qui peuvent résulter de l'action réciproque des éléments de deux corps binaires soient solubles les uns dans les autres, il est clair que l'on ne saura pas quel est celui des trois premiers cas qui s'est réalisé. Prenons pour exemple l'eau et le chlorure de sodium, et nous verrons qu'une dissolution aqueuse de ce dernier corps, peut être considérée comme une combinaison de chlorure de sodium et d'eau, comme un simple mélange de ces deux corps, ou bien enfin comme une combinaison d'acide hydrochlorique et de protoxide de sodium, sans que rien soit changé dans la disposition relative des molécules.

Hydrog. Oxig.	Hydrog. Oxig.	Hydrog. | Oxigène.
Chlore. Sodium.	Chlore. Sodium.	Chlore. | Sodium.

La disposition indiquée par ces trois tableaux montre que soit qu'il y ait combinaison, soit qu'elle n'ait pas lieu, soit qu'il y ait décomposition réciproque, l'arrangement des molécules restera le même, tant que de nouvelles forces n'interviendront pas.

Ces forces sont la cohésion ou la tendance à prendre l'état gazeux. En effet, si l'une des combinaisons possibles est solide et insoluble dans les autres, la cohésion de ces molécules en déterminera la séparation; de même si l'une des combinaisons possibles, possède dans les circonstances de l'expérience une force élastique supérieure à la pression de l'atmosphère, elle prendra l'état gazeux.

D'après cela, on peut donc admettre que le chlorure de phosphore et l'eau mis en contact, se combinent et forment un hydrate, ou qu'ils se dissolvent sans se combiner, ou bien qu'ils se décomposent en formant de l'acide hydrochlorique et de l'acide phosphoreux. Tout cela revient au même.

Le chlorure de silicium au contraire, décomposera l'eau, car l'acide silicique est insoluble. Il se formera donc de l'acide hydrochlorique qui restera dissous, et de l'acide silicique qui se déposera.

L'azoture de potassium à son tour décomposera l'eau également; il se formera de l'ammoniaque, qui prendra l'état gazeux, si l'on emploie peu d'eau, et du protoxide de potassium, qui restera dissous.

On peut donc dire que, lorsque deux corps, en se décomposant mutuellement, donnent lieu à deux composés propres à s'unir, il reste incertain si la réaction s'est opérée. Quand, au contraire, les deux composés formés sont l'un et l'autre acides, ou l'un et l'autre alcalins, le plus souvent la décomposition se manifeste; et, pour simplifier, nous l'admettrons toujours.

Les trois premiers cas se trouvant définis, passons au quatrième. Le chlorure de soufre et l'ammoniaque nous en offrent un exemple. Il se produit par leur action réciproque de l'acide hydrochlorique, de l'azote et du soufre. Dans ce cas particulier l'action est probablement déterminée par la cohésion du soufre. Les phénomènes de ce genre s'expliqueraient tous d'une manière analogue.

LXX. Rien de plus facile maintenant que d'entendre l'action mutuelle des sels. Mêlez deux dissolutions, et il se passera l'un des trois phénomènes suivants : ou bien rien d'appréciable, *nitrate de potasse et sulfate de soude*; ou bien formation d'un sel double, *sulfate de potasse et sulfate d'alumine*; ou bien enfin double décomposition, *nitrate de barite et sulfate de soude*. Il est évident que nous sommes toujours dans le même cercle d'idées. Quand deux sels sont mêlés, les molécules inversement électrisées se trouvant en présence, il devient indifférent de tracer la ligne de séparation des groupes moléculaires dans un sens ou dans l'autre.

Par suite l'insolubilité ou l'élasticité de l'un des composés possibles détermine leur séparation et la détermine seule.

Ainsi qu'on mêle des dissolutions de carbonate, d'ammoniaque et de sulfate de chaux, il se formera du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque, parce que le premier de ces deux sels est insoluble. Si on prend au contraire du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux secs, et que le mélange soit chauffé au rouge, il se formera du carbonate d'ammoniaque et du sulfate de chaux, parce que le premier de ces sels est volatil.

Ceci suffit pour l'intelligence des faits exposés dans ce volume. On trouvera en tête des volumes suivants des développements relatifs aux réactions de l'eau, à l'action réciproque des sels, enfin aux modifications particulières que semblent éprouver les corps dans les composés de nature organique.

§ IX. EXAMEN GÉNÉRAL DES CORPS NON MÉTALLIQUES.

LXXI. Ces corps sont au nombre de douze, savoir : l'azote, le bore, le brôme, le carbone, le chlore, le fluor, l'hydrogène, l'iode, l'oxigène, le sélénium, le silicium et le soufre.

Dans ce nombre, trois sont solides et incapables de se fondre ou de se volatiliser, même à la plus haute température ; ce sont le carbone, le bore et le silicium.

Trois autres sont solides aussi à la température ordinaire, mais ils fondent et se volatilisent aisément; ce sont l'iode, le sélénium et le soufre.

Un seul est liquide à la température ordinaire, c'est le brôme.

Quatre sont gazeux, savoir : l'azote, le chlore, l'hydrogène et l'oxigène; parmi ceux-ci, le chlore seul a pu être liquéfié par la pression.

Enfin le fluor n'a pu être isolé.

Parmi ces corps on doit distinguer l'hydrogène en ce qu'il est toujours positif à l'égard des autres.

Quant à ceux-ci, on les classe très-facilement en prenant leurs combinaisons avec l'hydrogène pour point de départ. Ainsi le fluor, le chlore, le brôme, l'iode, le sélénium et le soufre forment des acides en se combinant avec l'hydrogène.

L'oxigène donne avec le même corps un composé essentiellement indifférent, c'est l'eau.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et le carbone forment avec l'hydrogène des alcalis, ou du moins des corps qui approchent de cet état.

Enfin le bore et le silicium n'ont point été, juqu'à présent, combinés avec l'hydrogene.

LXXII. Nous allons offrir ici un résumé des caractères saillants de chacun des groupes qu'on peut établir d'après cette considération.

Hydrogène.	
Fluor. Chlore. Brôme. Iode.	1/2 at. de chacun de ces corps et 1/2 at. d'hydrogène forment 1 at. d'acide.
Sélénium. Soufre.	1/2 at. de chacun d'eux et 1 at. d'hydrogène forment 1 at. d'acide.
Oxigène.	1/2 at. de ce corps et 1 at. hydrogène forment 1 at. d'eau, corps essentiellement indifférent.
Azote. Phosphore. Arsenic.	1/2 at. de chacun d'eux et 1 at. 1/2 d'hydrogène forment 1 at. d'un corps gazeux basique.
Bore. Silicium.	N'ont pas été combinés avec l'hydrogène.
Carbone.	2 at de ce corps et 2 at. d'hydrogène forment 1 at. d'un corps gazeux basique.

Les corps renfermés dans chacun de ces groupes présentent des analogies remarquables.

En se combinant avec l'hydrogène, le fluor, le chlore, le brôme et l'iode forment quatre acides analogues pour la composition, et doués d'une foule de propriétés communes. Le fluor, n'a pas été combiné avec l'oxigène, mais le chlore, le brôme, l'iode forment avec lui des acides composés d'un atome de chacun de ces corps, et de deux atomes et demi d'oxigène. Ces acides sont tous remarquables par la facilité avec laquelle ils cèdent l'oxigène à beaucoup de substances. Toutes les combinaisons formées par ces quatre corps simples sont isomorphes.

Le sélénium et le soufre, outre leurs combinaisons analogues avec l'hydrogène, forment l'un et l'autre deux principaux acides oxigénés ; l'un formé d'un atome de radical et de deux atomes d'oxigène ; l'autre formé d'un atome de radical et de trois atomes d'oxigène. Ces deux corps simples produisent toujours des composés isomorphes.

L'oxigène ne ressemble absolument à aucun des corps non métalliques. Celui dont il se rapproche le plus, c'est le soufre ; mais il en diffère, en ce qu'il ne forme pas d'acide avec l'hydrogène, et surtout en ce que l'oxigène est négatif à l'égard du chlore, du brôme et de l'iode, tandis que ces corps sont négatifs à l'égard du soufre.

L'azote, le phosphore et l'arsenic se ressemblent beaucoup, soit par les composés qu'ils forment avec l'hydro-

gène, soit par ceux qu'ils produisent en se combinant avec l'oxigène. Avec le premier de ces corps l'azote forme un alcali puissant, le phosphore un corps basique, l'arsenic un corps qui l'est probablement aussi, mais pour lequel on n'a pas encore de preuves positives. L'oxigène produit avec chacun d'eux des acides puissants formés d'un atome de radical pour un et demi et deux et demi d'oxigène ; mais l'azote diffère des deux autres en ce que ses acides saturent deux fois moins de base que les leurs. Le phosphore et l'arsenic, au contraire, sont parfaitement analogues sous tous les rapports, et produisent toujours des composés isomorphes.

Le bore et le silicium se ressemblent sous beaucoup de rapports, mais ils diffèrent par quelques circonstances essentielles. Les composés qu'ils forment avec le fluor et le chlore, quoique doués de beaucoup de propriétés communes, n'ont pas la même composition atomique.

Quant au carbone, il diffère de tous les autres sous des rapports essentiels. En effet, il conduit parfaitement l'électricité et le calorique, et se confond par là avec les métaux eux-mêmes, dont il ne diffère véritablement que par sa transparence à l'état de diamant. Il se sépare encore des corps non métalliques par les caractères propres aux combinaisons qu'il forme avec le chlore, le soufre, etc. Mettant à part l'hydrogène, l'oxigène et le fluor, nous voyons que le chlore forme avec le brôme, l'iode, le sélénium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore et le silicium des corps qui décomposent évidemment l'eau, en donnant naissance à de l'acide hydrochlorique d'une part, et de l'autre à des acides oxigénés de brôme, d'iode, etc. Le carbone, au contraire, forme divers chlorures qui n'agissent nullement sur l'eau. A la vérité, le chlorure d'azote partage cette propriété avec eux, ce qui pourrait indiquer un rapprochement entre le carbone et l'azote, si ces deux corps n'étaient point séparés par l'ensemble de leurs propriétés.

Parmi les corps non métalliques, le carbone semble se rapprocher le plus possible du silicium, et du bore par son infusibilité, par sa fixité au feu et par son insolubilité dans tous les réactifs connus. On ne peut guère séparer le silicium et le bore d'une part; et de l'autre le silicium et le carbone présentent tous deux la faculté de transformer le fer en acier, caractère remarquable, par lequel ils se rapprochent manifestement.

Toutes ces circonstances permettent donc d'adopter la classification suivante :

1er Genre. Hydrogène.
2e Genre. Fluor, Chlore, Brôme, Iode.
3e Genre. Sélénium, Soufre. Appendice, Oxigène.
4e Genre. Phosphore, Arsenic. Appendice, Azote.
5e Genre. Bore, Silicium. Appendice, Carbone.

LXXIII. Examinons maintenant les rapports électriques de ces divers corps entre eux. Nous avons déjà fait observer que l'ordre d'une série de corps était variable suivant les cas. Nous allons disposer en conséquence, vis-a-vis de chaque corps non métallique, ceux auxquels on l'a pu combiner, dans l'ordre de leur plus grande énergie électro-négative, relativement à lui.

Hydrogène. — Fluor, Chlore, Oxigène, Brôme, Iode, Sélénium, Carbone, Phosphore, Arsenic, Azote.
Bore. — Fluor, Chlore, Oxigène, Soufre.
Silicium. — Fluor, Chlore, Oxigène, Soufre.
Carbone. — Oxigène, Chlore, Iode, Soufre, Azote.
Arsenic. — Oxigène, Fluor, Chlore, Brôme, Iode, Sélénium, Soufre, Phosphore.
Phosphore. — Oxigène, Fluor, Chlore, Brôme, Iode, Sélénium, Soufre.
Sélénium. — Oxigène, Chlore, Brôme, Iode, Soufre.
Soufre. — Oxigène, Chlore, Brôme, Iode, Sélénium.
Azote. — Chlore, Iode, Oxigène.
Iode. — Oxigène, Chlore, Brôme.
Brôme. — Chlore, Oxigène.
Chlore. — Oxigène.
Fluor. — Aucun corps connu.
Oxigène. — Aucun corps connu.

Ce tableau est susceptible de diverses applications. En prenant la première colonne dans le sens vertical, on voit que l'hydrogène est positif à l'égard de tous les corps non métalliques, et qu'à son tour l'oxigène est négatif à l'égard de ces mêmes corps, sans exception. Chacun des autres est négatif pour ceux qui le précèdent, et positif pour ceux qui le suivent. Ainsi, nous aurons des sulfures d'hydrogène, de bore, de silicium, de carbone d'arsenic, de phosphore et de sélénium, et des iodures, bromures, chlorures et oxides de soufre. L'arsenic fait exception, car à l'égard de l'hydrogène il est moins négatif que le phosphore, et à l'égard de l'oxigène, il l'est plus que ce dernier.

D'un autre côté, relativement à chaque corps, la liste horizontale nous donne l'ordre de leur plus grande affinité avec le corps en face duquel ils sont inscrits. On voit, par exemple, que l'arsenic ne pourra enlever l'hydrogène à aucun des composés formés par les corps qui le précèdent. Le soufre et le sélénium enleveront au contraire l'hydrogène à tous les corps qui les suivent. Il en sera de même du brôme et

de l'iode, du chlore et de l'oxigène, et très-probablement aussi du fluor. Ainsi le chlore décompose l'eau, produit de l'acide hydrochlorique, et met l'oxigène en liberté; il décompose de même les acides hydrobromique, hydriodique, hydrosulfurique, hydrosélénique, l'hydrogène carboné, l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré et arseniqué, en formant toujours de l'acide hydrochlorique et mettant en liberté le brôme, l'iode, le soufre, le sélénium, le carbone, l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Dans tous les autres cas, on applique le même système; ainsi l'oxigène enlèvera le phosphore au chlore, le chlore l'enlèvera au brôme, le brôme à l'iode, l'iode au sélénium, et le sélénium au soufre.

LXXIV. Ces règles ne sont néanmoins pas absolues, et par exemple le chlore ne peut enlever ni le silicium, ni le bore à l'oxigène, de même que l'oxigène ne peut enlever ces corps au chlore. L'ordre adopté reste donc incertain, pour ce cas et pour quelques autres.

Mais on peut puiser encore dans ce tableau des notions relatives à ce dernier objet. Supposons qu'on veuille décomposer l'acide borique ou l'acide silicique par le chlore, en lui joignant le corps le plus propre à aider la décomposition. Ce corps doit être le plus positif possible, et doit en même temps être plus positif à l'égard de l'oxigène qu'à l'égard du chlore. Ce dernier point de vue exclut l'hydrogène. En descendant, le premier qui se présente est le carbone. Celui-ci réunissant toutes les propriétés exigées devra donc être préféré.

LXXV. Les rapports que nous venons d'examiner laissent encore tant d'incertitude, qu'on ne peut guère tenter de construire un semblable tableau pour les composes. Nous nous contenterons d'offrir ici un tableau de ces composés rangés par groupes, mettant ensemble ceux qui offrent le plus de propriétés communes, et plaçant les premiers, ceux d'entre ces groupes qui peuvent le plus faciliter l'étude des suivants.

Nous supposons qu'on a déjà étudié les corps simples et l'air atmosphérique. Nous formerons ensuite les groupes suivants:

PREMIER GROUPE. — CORPS HYDROGÉNÉS.

Neutres. —	Eau, Eau oxigénée.
Acides.	1° Acide hydrochlorique, hydrobrômique, hydriodique, hydrofluorique.
	2° Acide hydrosulfurique, hydrosélénique.
Basiques.	3° Hydrogène phosphoré, arseniqué, ammoniaque.
	4° Hydrogène carboné.

DEUXIÈME GROUPE. — CORPS OXIGÉNÉS.

Acides.	1° Acide chlorique, brômique, iodique. 2° Acide sulfureux, sélénieux, sulfurique, sélénique. 3° Acide phosphoreux, phosphorique, arsénieux, arsénique, hyponitreux, nitrique. 4° Acide carbonique. 5° Acide borique, silicique. Et leurs appendices respectifs.
Neutres.	1° Oxides d'azote. 2° Oxides de carbone. 3° Oxides de phosphore.

TROISIÈME GROUPE.

Acides.	1° Fluorure de bore, de silicium, d'arsenic. 2° Chlorure de brôme, d'iode de phosphore, d'arsenic, de soufre, de sélénium, de bore et de silicium. 3° Brômure d'iode, de phosphore, de soufre et de sélénium. 4° Iodure de phosphore et d'arsenic. 5° Sulfure d'arsenic. 6° Sulfure de bore et de silicium.
Neutres.	Chlorure, iodure de carbone. Chlorure, iodure d'azote. Sulfure de carbone.

QUATRIÈME GROUPE.

Cyanogène et ses composés.

TRAITÉ

DE

CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS.

LIVRE PREMIER.

1. Nous avons placé dans ce livre l'histoire des corps non métalliques et celle des composés qui résultent de leur union entre eux. On a déjà pu observer que ces corps se rassemblent aisément par groupes, et que dans chacun de ceux-ci on établit sans peine des caractères généraux d'une simplicité remarquable. Cependant si l'on considère l'ensemble de ces corps, il est presque impossible de leur assigner des propriétés communes. A la vérité ils sont tous mauvais conducteurs de l'électricité et du calorique, mais ces propriétés paraissent avoir peu d'influence sur les autres, si on en juge du moins par l'extrême dissemblance qui existe quelquefois dans les autres attributs de ces corps simples. Nous nous bornerons en conséquence aux généralités qui ont déjà été exposées, et nous ne chercherons pas à grouper les objets autrement que par une méthode très-artificielle, celle qui résulte de leurs rapports sous le point de vue de la fabrication.

La préparation de ces corps, ainsi que celle des composés qu'ils produisent en se combinant entre eux, ne donne pas naissance à des arts compliqués, mais elle exige de notre part quelque développement, parce qu'il se trouve parmi les uns et les autres un grand nombre d'agents énergiques qui s'appliquent aux opérations de presque toutes les industries.

CHAPITRE PREMIER.

Hydrogène.—Aérostat.

2. On trouve des notions vagues sur la production et la combustibilité de l'hydrogène dans les ouvrages publiés au commencement du siècle dernier par quelques chimistes, mais c'est bien véritablement à Cavendish que l'on doit attribuer les premières expériences précises dont il a été l'objet. Appelé d'abord *air inflammable*, il prit le nom de *gaz hydrogène* (générateur de l'eau) lors de la réforme opérée par les savants français dans la nomenclature chimique.

3. *Propriétés.* Ce corps est toujours gazeux, incolore, inodore, insipide. Sa densité prise par MM. Berzélius et Dulong fut trouvée égale à 0,0687. On trouve, 0,0688 lorsqu'on la déduit de la composition de l'eau. On voit que l'air est au moins quatorze fois plus lourd que ce gaz, ce qui explique un grand nombre de ses propriétés, et en particulier son emploi dans les voyages aérostatiques. Cette différence de densité permet de transvaser l'hydrogène contenu dans une éprouvette, dans une autre remplie d'air. Que l'on prenne en effet deux éprouvettes dont les orifices soient égaux et qu'on les place bout à bout, l'inférieure renversée contenant de l'air, la supérieure étant remplie d'hydrogène. Si on les incline sans les séparer, de manière à ramener doucement celle qui contenait l'air en haut et celle qui renfermait l'hydrogène en bas, on verra que les deux gaz se sont déplacés mutuellement, et que l'éprouvette supérieure contient presque tout l'hydrogène qui prend feu au contact d'une bougie allumée, tandis que l'inférieure ne contient que de l'air presque pur et dans lequel la bougie brûle tranquillement. L'expérience réussit mieux lorsque l'éprouvette qui contient l'hydrogène est plus petite que l'autre.

L'hydrogène éteint les corps en combustion. Pour s'en convaincre il suffit de remplir une grande éprouvette de ce gaz et d'y plonger une bougie allumée, en ayant soin de tenir le vase de manière que son ouverture soit dirigée en bas, sans quoi le gaz s'échapperait et se répandrait dans l'atmosphère. La première couche de gaz prend feu parce qu'elle se trouve au contact de l'air; mais en plongeant la bougie plus haut, celle-ci s'éteint. Si on la retire, elle se rallume en traversant la couche du gaz enflammé, et ainsi de suite. Si l'éprouvette est grande on peut reproduire cinq ou six fois ce phénomène.

A la température la plus élevée, le gaz hydrogène n'est point altéré; la pression la plus forte ne le liquéfie point. La lumière ainsi que l'électricité sont sans action sur lui. Son pouvoir réfringent comparé à celui de l'air est de 0,470; sa capacité pour la chaleur est

égale à celle des autres gaz, mais sa force conductrice est plus grande que la leur.

4. *Préparation.* Pour se procurer le gaz hydrogène on met à profit la composition de l'eau, dont 100 parties contiennent 11,10 de ce corps et 88,90 d'oxigène ; ce dernier s'en sépare aisément en vertu de l'énergie avec laquelle il s'unit à beaucoup de corps, et particulièrement à quelques métaux.

Si l'on place un canon de fusil contenant de la tournure de fer au travers d'un fourneau, et qu'à l'une de ses extrémités on adapte une cornue à moitié remplie d'eau, tandis que l'autre porte un tube recourbé propre à recueillir le gaz, on pourra se procurer une grande quantité d'hydrogène pur. En effet le tube de fer étant porté au rouge, et l'eau chauffée jusqu'au point où elle entre en ébullition, la vapeur de ce liquide sera forcée de traverser la couche de tournure incandescente. Là elle sera décomposée, donnera naissance à de l'oxide de fer qui restera dans le tube, et à du gaz hydrogène qui se dégagera, et qu'on pourra recueillir dans des flacons pleins d'eau ; les premiers, contenant l'air des vases, devront être rejetés ; mais lorsqu'on en aura perdu deux ou trois litres, on aura de l'hydrogène pur, possédant toutes les propriétés mentionnées.

5. Ce n'est pas, en général, par ce procédé que l'on se procure le gaz hydrogène dans le grand nombre d'expériences chimiques auxquelles on l'applique aujourd'hui. On le retire bien de l'eau par l'action d'un métal, mais on opère à froid, en favorisant la décomposition par la présence d'un acide. L'expérience s'exécute avec une facilité remarquable. On prend un flacon d'un litre à deux tubulures (*pl.* 4 *fig.* 12); à l'une d'elles on adapte un tube recourbé propre à recueillir le gaz; à l'autre un tube droit de 5 millimètres de diamètre qui plonge jusqu'au fond du flacon, et qui s'élève au dehors jusqu'à 12 ou 15 centimètres. On met dans le flacon 40 ou 50 grammes de zinc et une quantité d'eau assez grande pour le remplir aux deux tiers; tout étant ainsi disposé, l'on verse peu à peu par le tube droit de l'acide sulfurique concentré jusqu'au fond du vase; une vive effervescence se manifeste, et le gaz hydrogène se dégage par le tube recourbé. L'effervescence et le dégagement servent de régulateurs pour l'opération et indiquent l'instant où il convient de rajouter de l'acide pour favoriser la production du gaz, ou de s'arrêter lorsqu'il y a lieu de craindre qu'elle ne devienne trop vive. D'ailleurs le gaz se recueille sur l'eau, et peut être considéré comme pur lorsqu'on a eu soin d'en perdre quelques litres. Cette expérience peut encore se faire aisément au moyen d'une fiole à laquelle on adapte un tube recourbé; mais dans ce cas il faut introduire à la fois le zinc, l'eau et l'acide, et recueillir le gaz.

6. Les produits de cette opération sont toujours de l'hydrogène et une dissolution de sulfate de protoxide de zinc. dont la production est accompagnée d'un dégagement assez considérable de chaleur.

L'eau est manifestement décomposée ; son oxigène transforme le zinc en protoxide, qui s'unit à l'acide sulfurique employé, et son hydrogène, devenu libre se dégage.

On peut établir, au moyen de la théorie atomistique, le rapport numérique des matières employées et des produits de la manière suivante :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
2 eau ——	112,48	2 hydrogène.	12,48
1 zinc ——	403,23	1 protoxi. de zinc	1 sulfate de protoxide
1 ac. sulf. sec	501,16	1 acide sulfur. sec	de zinc —— 1004,39

7. Ajoutons néanmoins que pour dissoudre complétement le zinc il est toujours nécessaire d'employer un excès d'acide. On substitue quelquefois au zinc un métal moins coûteux : c'est le fer en limaille, en tournure, en fil ou à l'état de petits clous. Il se produit dans ce cas de l'hydrogène et du sulfate de protoxide de fer ; mais ce procédé, qui n'est que rarement mis en usage dans les laboratoires, exige que l'on emploie un excès d'acide plus grand que dans le précédent, parce que le fer est moins facilement attaqué que le zinc. La manière d'opérer et la théorie sont d'ailleurs semblables à celles que nous venons de décrire. Il suffit de substituer le poids d'un atome de fer à celui du zinc dans les calculs précédents.

8. Mais il est indispensable d'observer que le gaz obtenu par l'intermède de l'acide sulfurique n'est jamais bien pur. Sa densité est plus grande ; elle fut trouvée de 0,0732 par MM. Biot et Arago. Il possède une odeur forte, en quelque sorte aliacée ou analogue à celle du phosphore. Cette différence paraît tenir à la présence d'une petite quantité de matière huileuse que l'on peut séparer du gaz, soit au moyen de l'alcool qui la dissout, soit au moyen de la potasse qui se combine avec elle. Le meilleur procédé pour purifier le gaz hydrogène obtenu de cette manière consiste donc à le mettre en contact avec une base salifiable puissante. On réussit très-bien avec la potasse caustique en fragments humides ; mais on peut employer avec le même succès ce corps en dissolution concentrée. Dans beaucoup de circonstances où il convient d'obtenir du gaz hydrogène pur et sec, on se le procure aisément au moyen d'une éprouvette (pl. 3, fig. 5) qui contient de la potasse humectée dans sa partie inférieure, et de la chaux en fragments secs à sa partie supérieure. On fait arriver le gaz au fond de l'éprouvette au moyen d'un long tube, et il se rend dans les appareils par un autre tube qui dépasse à peine le bouchon, après avoir traversé la potasse humide qui lui enlève son huile et la chaux sèche qui le dépouille de son eau hygrométrique. Purifié de la sorte, soit par l'alcool, soit par la potasse, l'hydrogène perd son odeur et devient plus léger.

Nous avons dit que ce gaz pouvait être recueilli sur l'eau. En effet il n'est pas soluble dans ce liquide d'une manière notable. D'après

M. Théodore de Saussure, cent parties d'eau bouillie absorbent 4,5 d'hydrogène en volume. Cette estimation semble même trop forte. On peut donc sans difficulté recueillir le gaz hydrogène sur l'eau, mais il n'est pas possible de le conserver longtemps sur ce liquide sans altération. L'eau contient toujours un peu d'air dans les circonstances ordinaires, et lorsqu'elle en a été privée, elle ne tarde point à reprendre, si elle est en contact avec lui, toute la quantité dont elle peut se charger. Il en résulte que si on abandonne une cloche pleine d'hydrogène sur une cuve remplie d'eau, ce gaz devient bientôt impur, car à mesure qu'il se dissout dans l'eau il chasse l'air que celle-ci contient et qui vient se mêler au gaz hydrogène restant. Cet effet se produit d'une manière assez intense et assez rapide pour qu'une cloche de gaz hydrogène recueilli sur de l'eau ordinaire soit altérée par quelques centièmes d'air au bout d'une heure ou deux. On s'oppose très-bien à cet échange en recevant le gaz sur de l'eau récemment bouillie et faisant passer dans les cloches une couche d'huile de 1 ou 2 centimètres d'épaisseur pour empêcher le contact entre l'eau et le gaz.

Il vaut mieux encore recueillir l'hydrogène sur de l'eau bouillie ou sur le mercure, dans des flacons à l'émeri, que l'on ferme ensuite avec des bouchons enduits de suif. Dans tous les cas, il convient pourtant de ne faire usage de ce gaz que peu de temps après sa préparation, qui est assez facile pour qu'on puisse s'en procurer en quelques minutes de grandes quantités.

D'après tout ce qu'on vient de dire, il est évident qu'on ne doit pas conserver longtemps le gaz hydrogène dans des vessies. Ces appareils sont toujours suffisamment poreux pour qu'il s'établisse rapidement un échange entre l'air extérieur et le gaz renfermé. Une portion de l'hydrogène s'échappe, une quantité d'air correspondante le remplace, et si l'on n'avait soin de remplir les vessies au moment même où on veut employer le gaz, on serait exposé, sans aucun doute, à des détonations très-fortes et très-dangereuses.

9. *Usages.* L'hydrogène joue un grand rôle dans les phénomènes naturels. Il se combine avec un grand nombre de corps; il fait partie de l'eau, il se rencontre dans la plupart des matières organiques, et possède des propriétés tellement énergiques et particulières, qu'il n'est aucun corps simple dont on puisse le rapprocher dans un système de classification basé sur l'ensemble des propriétés. Ses usages à l'état de pureté ne sont pas nombreux; c'est un réactif très-utile aux chimistes dans les analyses des gaz qui contiennent de l'oxigène; il ne l'est pas moins dans l'art de se procurer les métaux très-purs par la décomposition des oxides auxquels il enlève l'oxigène dans beaucoup de cas à une température élevée. Sa légèreté le rend très-particulièrement propre à remplir les ballons qu'on veut lancer dans l'air; c'est le seul de ses usages que nous examinerons ici. Tous

les autres trouveront place dans d'autres parties de cet ouvrage.

10. Les aérostats en usage maintenant ne sont autre chose que de grands sacs de forme sphérique ou ovoïde en taffetas verni. Ce vernis est nécessaire pour empêcher le gaz hydrogène de s'échapper au travers des mailles du tissu. Ces sacs sont pourvus d'une ouverture destinée à l'introduction du gaz ; elle occupe leur partie inférieure. A leur partie supérieure se trouvent placées deux ou trois soupapes que l'aéronaute ouvre à volonté au moyen d'une corde ; elles livrent une issue au gaz, qui, s'échappant dans l'air, fait éprouver à l'appareil une diminution de légèreté de manière à modérer son mouvement ascensionnel ou à déterminer sa descente vers la terre.

Dans la construction des aérostats nous avons à considérer la production du gaz et la construction de l'enveloppe. Tout le reste serait étranger au but de cet ouvrage.

11. La production du gaz est basée sur les principes que nous avons déjà exposés. Seulement comme on opère plus en grand, il faut substituer aux flacons, des tonneaux percés de trous sur un de leurs fonds pour livrer passage aux tubes. Chaque tonneau (pl. 6, fig. 1) est chargé d'une quantité convenable de fer en limaille ou mieux de découpures de tôle. Il est muni d'un tube droit en plomb pour verser l'acide, et d'un autre tube également en plomb qui conduit le gaz sous une cloche commune préalablement remplie d'eau. Du sommet de la cloche, qui peut être en fer-blanc verni ou en bois, part un tuyau de cuir qui dirige le gaz dans le ballon. La seule précaution à prendre consiste à maintenir dans la cloche une légère pression, ce qui arrive toujours lorsque le niveau extérieur de l'eau est un peu plus élevé que le niveau intérieur. Quelques essais préalables faciles à faire déterminent toutes ces conditions de détail. Au moyen de poids on maintient la cloche en place ; elle repose d'ailleurs sur le fond du baquet, et elle est munie d'échancrures pour le passage des tubes à gaz.

Comme nous l'avons déjà observé, il est nécessaire d'employer un excès assez considérable d'acide lorsqu'on fait usage du fer ; ainsi les données théoriques feraient nécessairement tomber dans de graves erreurs si on leur accordait une confiance absolue. On trouve par l'expérience que 3 kilog. de fer et 5 kilog. d'acide sulfurique du commerce fournissent au moins un mètre cube de gaz. D'où l'on tire comme conséquence pratique qu'en exprimant le volume d'un ballon en mètres cubiques, ce volume V peut servir à déterminer aisément le poids des matières à employer.

$V \times 3 =$ le poids du fer en kilogrammes.
$V \times 5 =$ le poids de l'acide sulfurique en kilogrammes.
$V \times 30 =$ le poids de l'eau également en kilogrammes.

Donnons un exemple. Soit un ballon de 10 mètres de diamètre ou de 523,6 mètres cubes de capacité, on aura à peu près :

Matières employées. *Produits.*

1570 kilog. fer. 523,6 mètres cubes gaz hydrogène.
2618 — acide sulfurique.

15708 — eau. 8000 kilog. sulfate de fer cristallisé.

Théoriquement cette quantité de gaz devrait résulter de la dissolution de 1,418 kilog. de fer seulement; mais quoique la règle empirique donne un excédant de 150 kilog., il faut se tenir plutôt au dessus qu'au dessous du résultat qu'elle donne, afin d'éviter les lenteurs qui occasionnent des pertes de gaz très-grandes, en raison de la perméabilité de l'enveloppe, et qui sont fort pénibles d'ailleurs lorsqu'on procède à des expériences publiques.

Du reste, on retirera des tonneaux le sulfate acide de fer, que l'on fera chauffer dans des chaudières de fer, de cuivre ou de plomb, avec de la limaille ou des rognures de fer, pour saturer l'excès d'acide, et qu'on fera cristalliser pour le livrer au commerce, ce qui compense une partie des frais. Ceux-ci deviendraient même presque nuls, si on pouvait se procurer de l'acide tel qu'on doit l'employer, et qui n'aurait pas supporté les frais de concentration. En effet, il existe des fabriques de sulfate de fer qui produisent ce sel avec bénéfice au moyen du fer et de l'acide sulfurique faible.

12. Voici le volume et le diamètre de quelques ballons, ainsi que les autres conditions de cette espèce d'appareil d'après M. Francœur. (*Dict. technol.*, t. 1, p. 179.)

Diamètre en mètres.	Volume en mètres cubes.	Surface en mètr.carrés.	Kilogrammes que le gaz peut enlever.	Poids de l'enveloppe en kilog.	Force ascensionnelle et poids des agrès.
1 (1)	0,52	3,14	0,62	0,78	0,16
2	4,19	12,57	5,03	3,14	1,89
4	33,51	50,27	40,21	12,57	27,65
6	113,10	113,10	135,72	28,27	107,44
7	179,59	153,94	215,51	38,48	177,03
8	268,08	201,06	321,70	52,01	269,69
9	381,70	254,47	458,04	63,62	394,42
10	523,60	314,16	622,32	78,54	549,78
11	696,91	380,13	836,29	95,03	781,26
12	904,78	452,39	1085,74	113,10	972,84
13	1150,35	530,93	1380,42	132,73	1247,69

Le volume, la surface et le diamètre se calculent par les méthodes

(1) Un ballon d'un mètre de diamètre ne pourrait donc pas s'enlever s'il était formé d'un taffetas aussi épais que celui qu'on suppose pour les autres. On est dans l'usage de faire ces petits ballons en baudruche; ils pèsent environ 80 grammes, et conservent par conséquent 540 gr. de force ascensionnelle.

géométriques ordinaires (1), quelle que soit celle des données qu'on a prise pour point de départ. Les autres notions que ce tableau renferme sont basées sur des considérations très-simples.

Un mètre cube d'air à une température et une pression moyennes pèse environ 1,300 grammes. Un pareil volume d'hydrogène impur et humide ne doit peser que 100 grammes environ : la différence ou 1,200 grammes est donc le poids que peut tenir en équilibre dans l'air ordinaire un mètre cube d'hydrogène. Ainsi le volume en mètres cubes du ballon multiplié par 1,2 sera le nombre de kilog. que le ballon pourra soutenir.

D'un autre côté on évalue à 250 gr. ou $\frac{1}{4}$ de kilogramme le poids d'un mètre carré du taffetas verni qui est employé dans la construction des ballons. Le nombre exprimant la surface en mètres carrés, divisé par 4, donnera donc le poids du taffetas en kilogrammes.

Enfin la différence entre le poids que le gaz est capable de supporter et celui de l'enveloppe exprimera la charge qu'il convient d'ajouter au ballon pour les cordages, la nacelle, les appareils, les hommes, le lest, etc.; bien entendu qu'il faudra charger le ballon de 2 ou 3 kilog. de moins que ce qu'il peut supporter, afin de conserver une force ascensionnelle suffisante ; et comme cette force ascensionnelle est un point tres-important, il convient de la mesurer à l'instant du départ au moyen d'une romaine fixée à terre, car les calculs établis précédemment sont tous approximatifs, et peuvent d'ailleurs être altérés par l'introduction accidentelle d'un peu d'air dans le ballon ou par tout autre cause.

On était dans l'usage à l'époque où s'introduisit l'emploi des ballons, de conserver une force ascensionnelle beaucoup plus grande, de 30 ou 60 kilog. et même plus ; mais il est facile de voir que cet excès est inutile, qu'il peut même devenir dangereux, et qu'il vaut mieux se conserver la faculté de jeter une grande quantité de lest que d'être forcé de perdre sans but une portion considérable de gaz.

13. Un aéronaute prudent doit monter doucement et redescendre de même. Il y parvient aisément en partant avec une force ascensionnelle faible, et dans ce cas, lorsqu'il veut redescendre, il lui suffit d'ouvrir quelques instants la soupape pour déterminer la chute du ballon. Comme cette chute s'effectue avec une vitesse accélérée, le lest dont il s'est pourvu lui devient indispensable pour la modérer. Il en jette successivement quelques parties, et il parvient au moyen de cette simple précaution à descendre très-doucement ; il peut même

(1) Je rappelle ici ces données. Le rapport π de la circonférence au diamètre est égal à 3,14159 ou à peu près à $\frac{22}{7}$. La surface de la sphère, $S = \pi D^2$, et son volume, $V = \frac{\pi D^2}{6}$. Le diamètre étant représenté par D.

remonter si le lieu qui se présente offrait quelque danger, pour aller redescendre dans un endroit plus convenable. En général, l'emploi du lest et celui de la soupape sont les seuls moyens que l'aéronaute ait à sa disposition, mais ils suffisent quand ils sont bien dirigés, pourvu qu'on ait soin de ne tenter aucune ascension par un temps orageux ou dans un moment où l'atmosphère est agitée par des vents dont la direction peut varier à diverses hauteurs.

Il est de la plus grande importance de ne pas remplir tout à fait le ballon au moment du départ. Pour avoir négligé cette remarque très-simple, plusieurs aéronautes se sont exposés à des dangers extrêmes. En effet, à mesure que le ballon s'élève la pression de l'air qui l'environne diminue, et le volume du gaz qu'il renferme augmente. Il faut donc perdre ce gaz ou s'exposer à voir l'enveloppe se déchirer sous l'effort produit par cette dilatation. Mieux vaut sans aucun doute ne remplir le ballon qu'à moitié ou au plus aux deux tiers, tout en lui donnant la force ascensionnelle nécessaire au but qu'on se propose. A mesure qu'il s'élève son enveloppe s'enfle doucement, et le rapport des densités de l'hydrogène et de l'air restant toujours le même sous les mêmes pressions, il en résulte que rien n'est changé dans les conditions d'équilibre de la machine, et que rien ne change en général par cette cause, quelles que soient les modifications de hauteur ou de charge auxquelles l'aéronaute soumette son appareil.

Il résulte de tout ce qui précède qu'un aéronaute doit avoir des idées justes de physique s'il ne veut pas s'exposer à d'effroyables chances. Des physiciens très-habiles, MM. Charles, Biot, Gay-Lussac ont entrepris des voyages aériens; ils les ont effectués sans danger ni trouble, quoique préocuppés de recherches scientifiques délicates et sérieuses, tandis que beaucoup de personnes qui n'avaient à s'occuper que de leur sûreté ont devenues victimes de leur ignorance ou de leur imprudence.

Il ne saurait entrer dans le plan de cet ouvrage de faire l'histoire des ascensions aérostatiques. On la trouve d'une manière très-complète dans l'Encyclopédie méthodique (*Ballons*); et depuis cette époque la seule ascension véritablement importante est celle de M. Gay-Lussac, soit en raison de l'extrême élévation à laquelle il est parvenu (7,000 mètres), soit à cause des faits dont il a enrichi la science. *Traité de physique* de M. Biot, *Ann. de Chim.*, t. 52, p. 75.

L'enveloppe des ballons est formée d'un taffetas verni au moyen d'un mélange d'huile siccative et d'essence de téréhenthine. On a fait usage anciennement d'un vernis de copal ou d'une dissolution de caoutchouc. Nous examinerons ces divers procédés lorsque nous nous occuperons des vernis.

CHAPITRE II.

Oxigène. — Eau. — Eau oxigénée.

OXIGÈNE.

14. *Propriétés.* L'oxigène est un corps toujours gazeux lorsqu'il est pur; il est inodore, insipide. Sa densité, d'après MM. Berzélius et Dulong, est de 1,1026; son pouvoir réfringent d'après M. Dulong est de 0,924.

Le calorique, l'électricité, la lumière sont sans action sur lui. Le poids de son atome est pris pour unité dans les tables employées par le plus grand nombre des chimistes; nous le supposons égal à 100.

L'oxigène peut être recueilli sur l'eau ou sur le mercure. Ce gaz est en effet peu soluble dans l'eau : 100 parties de ce liquide en volume en absorbent 3,5 seulement. Toutefois une cloche pleine d'oxigène et abandonnée sur une cuve à eau serait bientôt altérée par le déplacement qu'elle ferait éprouver à l'azote dissous dans celle-ci. Il faut donc conserver ce gaz dans des flacons bouchés.

Si l'on comprime le gaz oxigène dans une pompe en verre il ne perd pas sa forme élastique ; mais si la pression est forte et subite il devient lumineux.

Une des propriétés les plus remarquables de ce gaz est sans doute la facilité singulière avec laquelle il active la combustion des corps. Que l'on prenne une éprouvette pleine d'oxigène, et qu'on y plonge une bougie récemment éteinte et offrant encore quelques points d'ignition dans la mèche, tout à coup elle se rallumera en produisant une lumière et une chaleur bien plus vives que lorsqu'elle brûlait dans l'air atmosphérique. On emploie souvent ce caractère pour distinguer l'oxigène des autres gaz, toutes les fois pourtant qu'il n'y a pas lieu de soupçonner la formation du protoxide d'azote, qui partage avec lui cette propriété, mais qui n'en jouit pas à un si haut degré.

L'explication de ce phénomène est facile. Les corps gras sont formés d'une quantité considérable de carbone et d'hydrogène et d'un peu d'oxigène. Ils ne peuvent brûler qu'autant qu'ils rencontrent l'oxigène nécessaire pour transformer l'hydrogène en eau et le carbone en oxide de carbone ou en acide carbonique. Ordinairement ils puisent cet oxigène dans l'air qui en contient environ le cinquième de son volume. Lorsqu'on les place dans de l'oxigène pur, ils trouvent donc cinq fois plus d'oxigène, la chaleur dégagée est plus intense et la combustion considérablement activée.

15. *Usages.* Les usages de l'oxigène sont nombreux et variés; son importance est très-grande dans l'étude de la chimie. Il suffira pour s'en former une idée de mentionner en passant que ce gaz forme la partie essentielle de l'atmosphère qui entoure notre globe, qu'il

est un des éléments de l'eau, qu'il entre dans la composition de la majeure partie des matières minérales qui constituent la croûte connue de la terre; enfin qu'il se rencontre dans le plus grand nombre des matières végétales ou animales, et qu'il est indispensable à l'existence de tous les êtres qui vivent à la surface du globe. Ajoutons qu'il joue le principal rôle dans la plupart des combinaisons que les chimistes ont examinées avec soin jusqu'à ce jour, et chacun pourra se pénétrer de la nécessité absolue dans laquelle on se trouve en chimie de donner un intérêt particulier à tout ce qui se rattache à l'histoire de ce gaz.

Il fut découvert en 1774 par Priestley, et à peu près vers la même époque par Scheele; mais nous devons à Lavoisier la connaissance précise du plus grand nombre de ses propriétés.

Quoique l'oxigène soit un agent très-actif, il n'a point encore obtenu d'emploi direct dans les arts. Nous indiquerons cependant quelques circonstances dans lesquelles il pourrait être appliqué avec succès. Nous allons donner en conséquence quelque développement aux procédés par lesquels en peut se procurer ce gaz.

16. *Préparation.* Si l'on indroduit dans une cornue de grès (*pl.* 3, *fig.* 1 et 3.), jusqu'aux deux tiers de sa capacité; du peroxide de manganèse naturel réduit en poudre et dépouillé de carbonate (1), qu'on adapte à son col un tube de verre recourbé convenablement et plongeant dans une terrine pleine d'eau, et qu'on élève peu à peu la température de la cornue jusqu'au rouge, en la disposant dans un fourneau à réverbère muni de son laboratoire, on obtiendra dès la première impression de la chaleur un dégagement d'air atmosphérique, provenant des vases; mais bientôt ce dégagement s'arrêtera, et lorsque la cornue commencera à rougir, une nouvelle quantité de gaz viendra se rendre dans les éprouvettes destinées à le recueillir. Il sortira du tube en grosses bulles et avec rapidité si la température est soutenue. Qu'on en laisse perdre un ou deux litres, et qu'on recueille ensuite le reste dans des cloches ou des flacons, ce sera de l'oxigène pur ou presque pur, 500 gr. d'oxide de manganèse du commerce fourniront ainsi dix à douze litres de ce gaz. L'opération sera terminée lorsque la cornue étant rouge de feu, le dégagement du

---

(1) Le peroxide de manganèse naturel contient souvent du carbonate de chaux. On l'en débarrasse en le délayant dans l'eau après l'avoir réduit en poudre et versant sur le mélange de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que toute l'effervescence due au dégagement de l'acide carbonique soit terminée. On néglige souvent cette précaution, mais il faut alors laver le gaz obtenu avec un peu d'eau dans laquelle on a délayé de la chaux vive. On indroduit cette liqueur dans les flacons, et on agite vivement ceux-ci pendant quelques instants. Tout l'acide carbonique est absorbé par la chaux et reproduit du carbonate de chaux, qui reste en suspension dans l'eau.

gaz ne continuera plus, ou bien qu'il n'aura lieu qu'avec beaucoup de lenteur.

Le peroxide de manganèse n'est point décomposé complétement dans cette opération. Il n'est pas même ramené tout entier à l'état de protoxide. On peut établir en atomes les produits de l'expérience de la manière suivante :

Atomes employés.	*Atomes produits.*	
3 peroxide de manganèse. 1667,34	2 protoxide de manganèse	911,56
	1 peroxide de manganèse	555,78
	2 oxigène	200,00

A mesure qu'une portion du peroxide passe à l'état de protoxide en perdant son oxigène, il paraît que ce dernier se combine avec une partie du peroxide voisin et empêche ainsi la décomposition de celui-ci. Du moins, quelle que soit la température à laquelle on expose ce corps, il paraît impossible de lui enlever plus du tiers de l'oxigène qu'il contient.

17. On peut se procurer le gaz oxigène par une autre méthode. On place dans un ballon ou dans une cornue de verre 50 gr. peroxide de manganèse en poudre, 30 gr. acide sulfurique concentré et 30 gr. d'eau, qu'on aura soin d'ajouter par petites portions, en agitant vivement le mélange à chaque fois pour éviter le dégagement de chaleur brusque qui résulte du contact de l'eau et de l'acide sulfurique ; on chauffe peu à peu ce mélange, et on recueille le gaz à l'aide d'un tube recourbé. Après avoir laissé perdre l'air des vases et les premières portions du gaz, on obtiendra de l'oxigène pur ; dans cette opération il se forme du sulfate de protoxide de manganèse qui reste dissous, et tout le peroxide disparaît. Il en résulte que l'oxide employé perd la moitié de son oxigène, au lieu du tiers comme cela a lieu par l'action du calorique seul. Ce procédé présente donc quelque avantage sous le point de vue économique, mais on préfère le premier dans les laboratoires ; à cause du peu de soin que l'opération exige. Si l'on voulait représenter les résultats de cette expérience en atomes il faudrait employer la formule suivante :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 peroxide de mang.	555,78	1 at. oxigène. . .	100,00
1 acide sulfur. sec.	501,16	1 at. sulf. de protoxid.	956,94

18. Dans le cas où l'on veut se procurer rapidement de l'oxigène, il est préférable de faire usage du chlorate de potasse. Le haut prix de cette matière rend le procédé plus coûteux, mais il est toujours plus commode que les précédents, surtout lorsqu'on n'a besoin que d'une petite quantité d'oxigène pur. Pour l'exécuter, on place 8 ou 10 grammes de chlorate de potasse dans une petite cornue de verre,

au col de laquelle est fixé un tube recourbé, soit au moyen d'un bouchon, soit par l'intermède d'un tuyau de caoutchouc. Le tube recourbé plongeant dans la cuve à eau ou à mercure, on chauffe la cornue avec une lampe à alcool ou avec quelques charbons incandescents. Bientôt le sel fond, et il se produit une sorte d'ébullition due au dégagement du gaz; à une certaine époque la masse devient pâteuse, et le gaz se produit alors en grande quantité; puis elle passe peu à peu à l'état solide, présentant une masse boursouflée et poreuse: le dégagement se ralentit et cesse, bien que la cornue soit rouge; l'opération est alors terminée. Le résidu n'est que du chlorure de potassium, qui n'est pas fusible à cette température, et dont la formation successive se manifeste par le passage de la matière, d'abord très-liquide, à l'état pâteux et enfin à l'état solide. Voici l'expression des résultats en atomes:

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 chlorate de potasse	1550,55	1 chlorure de potassium	950,55
		6 oxigène	600,00

On obtient donc tout à la fois l'oxigène de l'acide chlorique et l'oxigène de la potasse.

Il faut observer que le chlorate de potasse étant souvent souillé de chlorure de potasse, le gaz qui se dégage se trouve mêlé de chlore. On le sépare aisément au moyen d'une dissolution alcaline.

19. Si dans une circonstance quelconque l'oxigène pur devenait susceptible d'une application en grand, il faudrait employer pour le produire un cylindre de fonte semblable à ceux qu'on applique à la fabrication de l'acide nitrique. Le peroxide de manganèse calciné serait susceptible d'une application qui permettrait d'en tirer parti. Il serait propre à fournir encore du chlore, et l'on voit en examinant les procédés au moyen desquels on obtient ce corps, qu'il donnerait précisément la moitié de celui qu'il aurait produit avant sa calcination.

20. L'oxigène se combine avec l'hydrogène en deux proportions, et donne lieu à deux corps fort remarquables, le protoxide d'hydrogène, ou l'*eau ordinaire*, le deutoxide d'hydrogène, plus connu sous le nom d'*eau oxigénée*.

EAU. — PROTOXIDE D'HYDROGÈNE.

21. Nous étudierons l'eau sous trois formes, car on sait qu'elle se présente souvent à l'état de glace, plus souvent encore à l'état liquide et qu'il n'est pas moins fréquent de l'observer à l'état de vapeur.

22. *Eau solide.* Le point de fusion de l'eau ayant servi de terme fixe pour le zéro de la graduation du thermomètre centigrade, il en résulte qu'au dessous de 0° l'eau est toujours ou presque toujours solide, tandis qu'au dessus elle est toujours liquide ou à l'état de va-

peur. La densité de la glace est moindre que celle de l'eau, surtout quand on prend celle-ci à 4°. 10 c. elle est à peu près de 0.93, celle de l'eau étant 1.00. On voit par là pourquoi il arrive que la glace nage à la surface de l'eau des fleuves et des rivières dans le moment des débâcles. En passant à l'état solide l'eau cristallise évidemment. c'est au moins ce que l'on observe en examinant la neige au microscope. Malheureusement les cristaux ainsi formés sont trop petits pour se prêter à une étude utile sous le point de vue de la détermination du système cristallin de l'eau La neige s'offre souvent sous la forme de tables hexagonales régulières. quelquefois sous celle d'une pyramide à six pans, mais plus souvent encore sous des formes tellement bizarres, quoique toujours d'une symétrie élégante, qu'on ne peut les ramener à des formes simples et géométriques. On a rencontré néanmoins quelquefois de la glace cristallisée en prismes hexaèdres très-volumineux terminés par des pyramides à six pans.

25. Puisque la densité de la glace est moindre que celle de l'eau, il est évident que ce liquide se dilate au moment où il se solidifie. Ses molécules en prenant ce nouvel arrangement exercent même un effort tellement considérable qu'on aurait peine à croire au résultat des expériences faites à cet égard, si elles n'avaient été souvent répétées, et si l'observation journalière ne venait les confirmer. Un tube de fer d'une ligne d'épaisseur et d'un centimètre de diamètre, fermé à l'une de ses extrémités et muni à l'autre d'un bouchon de fer à vis, peut servir à ce genre d'essai. On le remplit d'eau, on place le bouchon, qu'on serre avec force, et on met l'appareil au milieu d'un mélange réfrigérant à 10° c. ou 12° au dessous de 0°. Si on le retire au bout d'une demi-heure ou d'une heure, on le trouve toujours déformé et déchiré en un ou plusieurs endroits, l'eau qu'il contenait est complétement gelée. Buot est parvenu de cette manière à déterminer la rupture d'un tube de fer épais d'un pouce, et les académiciens de Florence firent crever une sphère de cuivre si épaisse que Muschembroeck évaluait à 27,720 livres l'effort nécessaire pour la rompre.

On conçoit sans peine qu'une force aussi énergique puisse donner lieu à des phénomènes remarquables à la surface du globe, presque toujours humides et surtout dans les contrées où les hivers sont pluvieux et froids. De là ces éclats ou ces gerçures qu'on observe dans les pierres de construction à l'époque des gelées. Voilà pourquoi les vases pleins d'eau exposés à un froid capable de congeler celle-ci, se brisent également lorsqu'ils sont pleins et bouchés, ou que leur orifice est étroit. Telle est encore la cause des dégradations que souffrent en hiver les tuyaux qui conduisent les eaux, si on néglige de les vider ou de les envelopper de corps mauvais conducteurs. C'est aussi de cette manière qu'on peut expliquer l'altération des matières organiques qui gèlent. L'eau renfermée dans leurs cellules déchire celles-ci dans tous les sens, et leur tissu se trouve profondément altéré. Aussi les fruits, les viandes qui ont été gelés deviennent-ils mous, flasques

et faciles à putréfier. On conçoit de la même manière les ravages que la gelée produit lorsqu'elle frappe les végétaux au moment où la sève commence à circuler, surtout si elle survient à la suite d'un dégel qui a fourni à ceux-ci une quantité d'eau considérable dont ils sont engorgés. On remarque que les plantes sont surtout altérées vers le collet de la racine.

24. Il n'est pas rare d'obtenir de l'eau liquide au dessous de 0°. On y parvient toujours en refroidissant ce liquide dans un matras dont le col est fermé à la lampe, ou même en versant simplement dans l'intérieur de celui-ci une couche d'huile qui surnage à la surface de l'eau et l'abrite du contact de l'air. Le vase étant placé dans un lieu calme et où la température s'abaisse lentement, au dessous de 0° on peut arriver jusques à — 6° c. ou même jusques à — 12° c. sans que l'eau cesse d'être liquide ; mais il est nécessaire que l'eau soit pure et privée d'air. Les choses étant en cet état, si l'on agite le vase, la glace se formera tout à coup, et l'eau se solidifiera plus ou moins complétement. Il est probable qu'on amène par l'agitation les molécules dans la position convenable à leur cristallisation. Qoiqu'il en soit, l'eau, chargée d'air ou de matières solides en suspension, gèle plus aisément que l'eau pure. Il n'en est pas de même de l'eau tenant des sels en dissolution : elle résiste quelquefois à une température capable de congeler le mercure, telle est la dissolution aqueuse saturée de chlorure de calcium, qui reste liquide à 40° c. au dessous de 0°.

25. En fondant, la glace absorbe une quantité de calorique considérable, nécessaire à sa constitution à l'état liquide et qu'elle rend par conséquent *latent*, c'est-à-dire inappréciable au thermomètre. On s'en assure aisément en mêlant parties égales de neige à 0° et d'eau à 75° c.; le mélange fond rapidement, et il en résulte de l'eau à 0°. Par conséquent un kilogramme de neige ou de glace, par exemple, exige, pour se liquéfier, tout le calorique nécessaire pour porter un kilogramme d'eau de 0° à 75° c. Il suit de là, que tant qu'un mélange d'eau et de glace contient encore de la glace, sa température doit être à 0°. Il en résulte encore que dans les circonstances ordinaires la glace font lentement, à cause de la grande quantité de calorique qu'elle a besoin d'enlever aux corps environnants.

A l'état de glace l'eau est parfaitement incolore et transparente ; son extrême division la rend blanche et opaque lorsqu'elle est sous forme de neige, ou en général lorsqu'elle est produite par la congélation rapide de la vapeur aqueuse, au moment de sa précipitation. La grêle n'est que de la glace formée dans le sein de l'atmosphère.

26. *Eau liquide.* A l'état liquide, l'eau est également incolore, transparente, inodore, insipide. Sa densité, prise ordinairement pour unité, varie suivant la température; mais on a soin d'indiquer celle-ci, ou de ramener les résultats à 4°, 1 c., où elle est à son maximum. Cette densité varie aussi en raison des pressions auxquelles le

liquide est soumis, mais la variation est si faible qu'elle a longtemps été révoquée en doute. Cependant comme l'eau est capable de transmettre les sons, on avait dû en conclure qu'elle était compressible. Ce résultat n'est plus douteux. Les expériences de Canton montraient que pour une pression égale à celle de l'atmosphère, la diminution de volume était de $\frac{44}{1000000}$, celles de Parkins indiquent $\frac{45}{1000000}$, enfin celles de M. OErstedt donneraient $\frac{46}{1000000}$. Dans un mémoire couronné en 1827 par l'académie des sciences de Paris, MM. Colladon et Sturm ont donné des résultats plus élevés encore. Dans leurs expériences, la contraction était de 48 millionièmes, et en corrigeant l'erreur provenant de la contraction du verre, cette valeur s'élève à 51,3 millionièmes. Jusqu'à 16 atmosphères cette valeur paraît constante. L'eau ordinaire offre une contraction moindre, à cause de l'air qu'elle contient. Tous les liquides partagent cette propriété. On devait penser qu'à l'instant où elle diminue de volume l'eau dégage de la chaleur, et la quantité paraîtrait même en être assez grande, d'après une expérience de M. Dessaignes. Ce physicien a vu que de l'eau brusquement comprimée dans une pompe en verre privée d'air, devenait lumineuse au moment où elle était frappée par le piston. Cependant les expériences déjà citées de MM. Colladon et Sturm montrent que la chaleur produite est presque inappréciable.

Le poids d'un centimètre cubique d'eau à 4°, 1 a été pris pour l'unité du nouveau système de poids adopté en France : c'est le gramme. La densité de l'eau, au même degré, est considérée comme l'unité à laquelle on rapporte celle de tous les corps solides ou liquides. Mais, pour que ces évaluations soient précises, et pour un grand nombre de circonstances analogues, on a besoin de connaître la densité ou le volume de l'eau à des températures différentes. Les tables suivantes, calculées par M. Hallström, d'après ses expériences, pourront servir à tous les calculs de ce genre.

Densité de l'eau d'après Hallström.

En la supposant = 1 à 4°, 1 c.			En la supposant = 1 à 0° c.		
Températures.	Pesanteurs spécifiques	Volumes.	Températures.	Pesanteurs spécifiques	Volumes.
0	0.9998918	1.0001082	0	1.0	1.0
1	0.9999382	1.0000617	1	1.0000466	0.9999536
2	0.9999717	1.0000281	2	1.0000799	0.9999202
3	0.9999920	1.0000078	3	1 0001004	0.9998996
4	0.9999995	1.0000002	4	1.0001082	0.9998918
5	0.9999950	1.0000050	5	1.0001032	0.9998968
6	0.9999772	1.0000226	6	1.0000856	0.9999144
7	0.9999472	1.0000527	7	1.0000355	0.9999445
8	0.9999044	1.0000954	8	1.0000129	0.9999872
9	0.9998497	1.0001501	9	0.9999579	1.0000421
10	0.9997825	1.0002200	10	0.9998906	1.0001094
11	0.9997030	1.0002970	11	0.9998112	1,0001888
12	0.9996117	1 0003888	12	0.9997196	1.0002864
13	0.9995080	1.0004924	13	0.9996160	1.0003841
14	0.9993922	1.0006081	14	0.9995005	1.0004997
15	0.9992647	1.0007357	15	0.9993731	1.0006273
16	0.9991260	1.0008747	16	0.9992340	1.0007666
17	0.9989732	1.0010259	17	0.9990832	1.0009176
18	0.9988125	1.0011888	18	0.9989207	1.0010805
19	0.9986387	1.0013631	19	0.9987468	1.0012548
20	0.9984534	1.0015490	20	0.9985615	1.0014406
21	0.9982570	1.0017560	21	0.9983648	1.0016379
22	0.9980489	1.0019549	22	0.9981569	1.0018465
23	0.9978300	1.0021746	23	0.9979379	1.0020664
24	0.9976000	1.0024058	24	0.9977077	1.0022976
25	0.9973587	1.0026483	25	0.9974666	1.0025398
26	0.9971070	1.0029016	26	0.9972146	1.0027932
27	0.9968439	1.0031662	27	0.9969518	1.0030575
28	0.9965704	1.0034414	28	0.9966783	1.0033328
29	0.9962864	1.0037274	29	0.9963941	1.0036189
30	0.9959917	1.0040245	30	0.9960993	1.0039160

On peut conclure des résultats renfermés dans ces tables, qu'à 4°,1 c. la densité de l'eau est au maximum et qu'elle diminue au dessus et au dessous, d'autant plus qu'on s'éloigne davantage de ce terme. Au dessous la dilatation est à peu près régulière dans sa marche, jusques au moment de la congélation, où elle est forte et brusque. Au dessus, elle augmente à mesure qu'on approche du terme de l'ébullition. Les dilatations absolues au dessus de 30° c. ne sont pas connues avec autant deprécision qu'au dessous. Elles ont été étudiées par Deluc, et la table suivante a été calculée d'après ses expériences, à partir de 30° c. On remarquera qu'à ce terme il trouve une dilatation un peu plus forte que Hallström, mais comme il est rare qu'on ait à faire des corrections délicates sur une màsse d'eau portée à une température qui dépasse 30° c., les valeurs indiquées pourront être d'un emploi suffisant.

Table de la densité de l'eau d'après les expériences de Deluc, en supposant qu'elle soit égale à l'unité, à la température de 0° c.

Température de l'eau.	Volumes.	Densités.
30	1.00414893	0.9958681
35	1.00581832	0.9942154
40	1.00773939	0.9923200
45	1.00990174	1.9901952
50	1.01229496	0.9878544
55	1.01490866	0.9853103
60	1.01773243	0.9825766
65	1.02075589	0.9796660
70	1.02396862	0.9765923
75	1 02736024	0.9733683
80	1.03092034	0.9700071
85	1.03463855	0.9665212
90	1.03850440	0.9629232
95	1.04259755	0.9592256
100	1.04663760	0.9554406

27. *Eau en vapeur.* Lorsqu'on chauffe de l'eau dans un vase ouvert, sous la pression de 0m,76, sa température s'élève jusqu'à 100°, elle entre alors en ébullition, et s'évapore en entier, si elle est pure, sans laisser aucun résidu et sans que la température éprouve de variation. La vapeur d'eau est transparente, incolore, sans odeur. Sa densité est égale à 0,625 d'après M. Gay-Lussac, le calcul la fixe à 0,620; d'où il suit qu'un centimètre cube d'eau à 0° donnerait en passant à l'état de vapeur 1700 centimètres cubes de vapeur d'eau à 100° c. La vapeur d'eau est donc plus légère que l'air, et il est facile de voir que leurs densités sont dans le rapport de 5 à 8, ou plus exactement de 1000 à 1604.

De même que tous les corps volatils, l'eau fournit des vapeurs aux températures les plus basses. Cette tendance à se volatiliser augmente avec la température et diminue lorsque celle-ci s'abaisse. La connaissance de la tension propre à la vapeur d'eau pour diverses températures est indispensable dans une foule de cas. A chaque instant, par exemple, on a besoin d'en faire usage pour ramener par le calcul le volume d'un gaz humide à celui qu'il aurait à l'état sec. Il faut donc pouvoir soustraire de la pression totale qu'il supporte celle qui est propre à la vapeur d'eau dont il est mêlé. Cette pression est indiquée dans la table suivante, construite par M. Pouillet, d'après les expériences de M. Dalton.

Force élastique de la vapeur d'eau évaluée en millimètres, pour chaque degré du thermomètre centigrade.

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
— 20	1.333	21	18.317	62	158.96
— 19	1.429	22	19.417	63	166.56
— 18	1.531	23	20.577	64	174.47
— 17	1.638	24	21.805	65	182.71
— 16	1 755	25	23.090	66	191.27
— 15	1.879	26	24.452	67	200.18
— 14	2.011	27	25.881	68	209.44
— 13	2.152	28	27.390	69	219.06
— 12	2.302	29	29.045	70	229.07
— 11	2.461	30	30.643	71	239.45
— 10	2 631	31	32.410	72	250.23
— 9	2.812	32	34.261	73	261.43
— 8	3.005	33	36.188	74	273.03
— 7	3.210	34	38.254	75	285.07
— 6	3.428	35	40 404	76	297.57
— 5	3.660	36	42.743	77	310.49
— 4	3.907	37	45.038	78	323.89
— 3	4.170	38	47.579	79	337.76
— 2	4.448	39	50 147	80	352.08
— 1	4.745	40	52.998	81	367.00
0	5 059	41	55.772	82	382.38
1	5.393	42	58.792	83	398.28
2	5.748	43	61.958	84	414.73
3	6.123	44	65.627	85	431.71
4	6.523	45	68.751	86	449.26
5	6.947	46	72.393	87	467.38
6	7.396	47	76.205	88	486.09
7	7.871	48	80.195	89	505.38
8	8.375	49	84-370	90	525.28
9	8.909	50	88.742	91	545.80
10	9.475	51	93.301	92	566.95
11	10.074	52	98.075	93	588.74
12	10.707	53	103 06	94	611.18
13	11.378	54	108.27	95	634.27
14	12.087	55	113.71	96	658.05
15	12.837	56	119.39	97	682.59
16	13.630	57	125.31	98	707.63
17	14.468	58	131.50	99	733.46
18	15.353	59	137.94	100	760.00
19	16.288	60	144.66		
20	17.314	61	151.70		

28. Nous avons dit qu'on ne pouvait échauffer l'eau au delà de 100° sous la pression ordinaire de 0m,760 ; mais si l'on vient à augmenter la pression, on pourra porter cette température bien au delà. C'est le cas des machines à vapeur. Il est inutile de faire observer que pour chaque pression, il doit exister une température constante,

et que cette pression peut être connue par la température de l'eau, ou réciproquement la température par la pression. Ces notions trouvent une application immédiate dans l'emploi des soupapes à métal fusible. On n'a point encore déterminé ces résultats par des expériences directes qu'on puisse regarder comme irréprochables. Voici ceux que M. Dulong a calculés pour les besoins du gouvernement, en discutant les résultats observés par divers physiciens.

PRESSION *en atmosphères.*	PRESSION *en mètres de mercure.*	TEMPÉRATURE.
1	0,m760	100° c.
1 1/2	1, 140	112,2
2	1, 520	122
2 1/2	1, 900	129
3	2, 280	135
3 1/2	2, 660	140,7
4	3, 040	145,2
4 1/2	3, 420	150
5	3, 800	154
5 1/2	4, 180	158
6	4, 560	161,5
6 1/2	4, 940	164,7
7	5, 320	168
7 1/2	5, 700	170,7
8	6, 080	175

On aurait pu pousser plus loin ces calculs, mais il serait à craindre que les résultats ne fussent plus exacts, et ceux qui sont exposés dans le tableau précédent, ne méritent pas une entière confiance.

MM. Dulong et Arago s'occupent d'une série d'expériences sur ce sujet important.

On conçoit qu'en augmentant ainsi la pression, on pourrait atteindre des températures très-élevées. La marmite de Papin en offre un exemple familier, et les recherches de M. Cagniard de Latour présentent à ce sujet des résultats très-curieux. La marmite de Papin n'est autre chose qu'un vase en bronze ou en fer auquel on donne un ou deux litres de capacité, et dont les parois sont très-épaisses. Il n'a ordinairement qu'une ouverture, que l'on ferme au moyen d'une soupape, chargée de manière à résister à une pression de 40 ou 50 atmosphères, suivant l'épaisseur de l'appareil. Le vase étant fortement chauffé, la vapeur qui s'y développe ne trouvant pas d'issue, maintient par sa pression une grande partie de l'eau à l'état liquide, quoiqu'elle parvienne à une température de 200 ou 300° et au delà. Mais alors, si on ouvre la soupape, une colonne de vapeur de vingt ou trente

pieds de hauteur s'élance tout à coup dans l'atmosphère avec un grand bruit.

Cet appareil ne permettant pas de s'assurer de l'état dans lequel l'eau se trouve à ces températures élevées, M. Cagniard de Latour a tenté l'expérience dans des tubes de verre très-épais, purgés d'air et fermés à la lampe. Il a vu que l'eau pouvait se réduire en vapeur dans un espace quatre fois plus grand seulement que son propre volume, vers la température de la fusion du zinc. La pression de la vapeur, sous ces conditions, paraîtra énorme, si l'on se rappelle que sous la pression ordinaire un volume d'eau donne à 100° c. 1700 volumes de vapeur.

Le pouvoir dissolvant de l'eau augmente beaucoup avec la température, voilà pourquoi on trouve utile de soumettre souvent les corps à son action dans des vaisseaux fermés, qui permettent de dépasser le point d'ébullition qu'elle affecte à l'air libre. La marmite de Papin, par exemple, servit dans le temps à séparer la gélatine des os. De nos jours on s'est servi d'un appareil analogue pour quelques usages domestiques, c'est la marmite autoclave. Les accidents graves auxquels elle a donné lieu en ont limité l'emploi à certaines opérations manufacturières, auxquelles elle est très-propre. Nous reviendrons sur tous ces points en parlant de l'emploi de l'eau, plus en détail. Enfin, pour donner une idée de l'énergie dissolvante que ce liquide acquiert à de hautes températures, nous ajouterons que, dans les expériences de M. Cagniard de Latour, le verre est altéré, perd sa transparence et éprouve probablement une dissolution partielle. Cette circonstance rend ces expériences, déjà très-dangereuses par elles-mêmes, d'une grande difficulté et exige qu'on se mette à l'abri des explosions presque inévitables, par tous les moyens possibles.

29. L'eau, de même que tous les corps volatils, absorbe beaucoup de chaleur en passant à l'état de fluide élastique, et cette chaleur redevient libre lorsqu'elle se condense de nouveau. L'emploi des machines à vapeur a donné une importance particulière à l'étude de ce phénomène, aussi est-il devenu l'objet de recherches récentes de la part de MM. Gay-Lussac, Clément, Desormes et Despretz.

Le premier de ces physiciens a observé que 100 grammes de vapeur d'eau à 100° c., et sous la pression de 0,760, pouvaient élever par leur condensation 550 grammes d'eau de 0° à 100°, de manière à produire 650 gr. d'eau bouillante. MM. Desormes et Clément adoptent les mêmes nombres. M. Despretz les réduit à 630 ou 640.

MM. Clément et Desormes et M. Despretz ont fait en outre des expériences sur la vapeur à diverses pressions et à diverses températures. Ils sont parvenus au résultat suivant : un gramme de vapeur, au maximum de force élastique, possède toujours la même quantité de chaleur latente, quelle que soit la température.

C'est-à-dire, que pour évaporer un gramme d'eau à 0° sous la pres-

sion de 5^{mm}, ou bien pour le porter de 0° à 100°, et l'évaporer sous la pression de 760^{mm}, ou bien encore pour le porter de 0° à 150°, et le réduire en vapeur sous la pression de 3420^{mm}, la dépense de chaleur sera toujours la même ; résultat fort singulier en apparence, mais que l'on s'explique toutefois en tenant compte de l'extrême différence qui existe entre les volumes de vapeur que ce gramme d'eau peut fournir sous des pressions aussi variées.

On tire de cette loi une conséquence pratique très-importante, et dont la connaissance eût épargné bien des tentatives dispendieuses et inutiles: c'est qu'il est indifférent, sous le point de vue de l'économie du combustible, d'évaporer de l'eau, et probablement tout autre liquide, à la pression ordinaire ou dans le vide. MM. Desormes et Clément, à qui cette remarque n'a pas échappé, ont fait en outre l'application des mêmes données aux divers systèmes de machines à vapeur, et l'on ne saurait voir sans étonnement que les meilleures de ces machines déjà si parfaites ne réalisent pourtant encore que le douzième du maximum d'effet indiqué par la théorie.

50. Les diverses données qui précèdent permettent de prévoir et de calculer la plupart des phénomènes auxquels l'eau donne naissance. Nous terminerons en rappelant une propriété bien singulière et qui mérite d'autant plus d'attention qu'elle peut jouer un grand rôle dans beaucoup de circonstances. Il semble que l'eau doit s'évaporer d'autant plus vite que le vase qui la renferme est plus chaud. Cependant l'expérience prouve que si celui-ci est rouge ou rouge-blanc, l'évaporation cesse presque entièrement. Il n'est personne qui n'ait vu des gouttes d'eau projetées sur une plaque de fer rouge, prendre tout à coup une forme sphérique et se rouler sur la plaque pendant un temps bien plus long que celui qui devrait être nécessaire à leur évaporation dans cette circonstance. Divers observateurs ont cherché à éclaircir ce phénomène. M. Pouillet l'a examiné récemment (*Ann. de chim. et de phys.* T. 36, p. 10), et il a vu qu'en laissant tomber goutte à goutte de l'eau dans un creuset de platine chauffé au rouge-blanc, on pouvait le remplir à moitié, et le conserver dans cet état pendant un quart d'heure sans que l'évaporation fût sensible. Tantôt l'eau paraît calme, tantôt elle est animée d'un mouvement giratoire ; mais jamais il ne s'en dégage de vapeurs visibles. Si on enlève le creuset du feu et qu'on le laisse refroidir, dès qu'il parvient au rouge-brun l'eau entre tout à coup dans une violente ébullition et se transforme toute entière en vapeur.

Ce phénomène est difficile à expliquer. Rumfort pensait qu'il était dû à la réflexion du calorique, opérée à la surface des gouttes. M. Pouillet l'attribue à une autre cause : il croit que les rayons calorifiques émanés du vase traversent trop facilement l'eau, quand ils sont très-chauds.

Quoi qu'il en soit, le fait est incontestable. Il doit mettre en garde contre les dangers que présenterait une chaudière à vapeur portée

accidentellement à une température très-élevée, car il pourrait arriver qu'elle cessât de fournir de la vapeur et que pourtant un abaissement de température en déterminât l'explosion. Les plaques de métal fusible sont surtout utiles contre ce genre de danger, puisqu'elles limitent la température que l'appareil peut acquérir; car il est évident qu'une soupape ne serait plus soulevée au moment où ce phénomène singulier se manifesterait.

Ce genre d'accident doit être rare avec les chaudières ordinaires, mais il pourrait devenir très-fréquent si l'emploi des tubes générateurs devenait plus commun. Ces tubes ne contenant que de petites quantités d'eau et étant portés habituellement à une température assez élevée, il serait aisé d'atteindre le point nécessaire à la production du phénomène qui nous occupe. A la vérité les accidents seraient moins graves, en raison du moindre volume des appareils.

31. *Composition.* La composition de l'eau est un des éléments les plus nécessaires aux calculs des chimistes. Ce liquide joue un rôle actif dans des circonstances si fréquentes et si importantes, qu'on est sans cesse obligé d'avoir égard, soit à la nature, soit à la proportion des principes dont il est formé. Les dernières expériences de MM. Berzélius et Dulong ont fourni pour sa composition des nombres qui sont adoptés par tous les chimistes. Elle est formée d'après eux de

Oxigène. . .	88,90	ou bien 100	—	1 atome oxigène.
Hydrogène. .	11,10	— 12 48	—	2 atomes hydrogène.
Eau. . . .	100	— 112,48	—	1 atome eau.

Parmi les nombreuses découvertes que la science doit à M. Gay-Lussac, on remarquera toujours la belle observation sur la composition de l'eau, qui le conduisit à trouver les vrais rapports des gaz et des vapeurs dans leurs combinaisons Des expériences très-exactes, qu'il avait faites conjointement avec M. de Humboldt, lui prouvèrent que l'eau était formée d'un volume d'oxigène et de 2 volumes d'hydrogène, résultat pleinement confirmé depuis par tous les phénomènes où l'eau joue un rôle actif, et qui s'accorde entièrement avec la composition trouvée par MM. Berzélius et Dulong.

Enfin, par un procédé qui lui est propre, M. Gay-Lussac ayant pris, la densité de la vapeur d'eau, il trouva que cette densité, ramenée par hypothèse à 0° et 0m,76 pour la rendre comparable à celle des gaz était representée par 0,625. Or, en prenant

La densité de l'hydrogène	= 0,0687
La demi-densité de l'oxigène	= 0,5513
On a pour la densité de la vapeur d'eau	= 0,6200

Ce qui confirme encore toutes les données précédentes, et ce qui nous apprend en outre que le volume de la vapeur d'eau se compose d'un demi-volume d'oxigène et d'un volume d'hydrogène, connaissance dont nous aurons à faire un usage continuel dans le cours de cet ouvrage.

32. On pourrait démontrer la composition de l'eau par une foule d'expériences. Nous indiquerons ici seulement les plus simples et les plus nettes.

On prouve la présence de l'oxigène et de l'hydrogène dans l'eau, en décomposant ce liquide, préalablement saturé de sulfate de soude, ou aiguisé d'un peu d'acide sulfurique, pour le rendre bon conducteur, au moyen de la pile voltaïque. Si la pile est assez forte ; de 50 à 100 paires, par exemple, on obtient en peu de temps de l'oxigène au pôle positif, de l'hydrogène au pôle négatif ; et si ces gaz sont reçus dans les tubes gradués, on pourra même s'assurer que leurs volumes sont, à très-peu près, dans le rapport de 1 à 2.

On arrive à des résultats également nets, en faisant passer l'eau en vapeur au travers d'un tube de porcelaine rouge, dans lequel on introduit quelques paquets de fil de fer. L'eau se décompose, son oxigène se fixe sur le fer, qui s'oxide, et des torrents de gaz hydrogène se dégagent. Cette expérience très-simple se fait en engageant à l'un des bouts du tube, une cornue de verre contenant l'eau, et en disposant à l'autre bout un tube pour recueillir le gaz. Lorsque le tuyau de porcelaine est rouge de feu, on porte l'eau à l'ébullition, la vapeur arrive sur le fer, et le gaz hydrogène se dégage de suite.

Enfin la synthèse achève d'établir ce que l'analyse à déjà rendu si probable. Qu'on ait deux réservoirs remplis, l'un de gaz hydrogène, et l'autre de gaz oxigène ; que ces réservoirs communiquent avec un ballon plein lui-même d'oxigène, et qu'au moment où on fait arriver le gaz hydrogène dans ce ballon par une ouverture très-petite, on enflamme le jet au moyen d'une étincelle électrique, ce gaz continuera à brûler, tant qu'on lui fournira l'oxigène nécessaire ; et bientôt l'eau ruissellera en abondance sur les parois du ballon. L'expérience faite en grand par Monge, par Lavoisier et Meunier, par Lefèvre Gineau, Fourcroy et Vauquelin, mit hors de doute la composition de l'eau, en prouvant que le poids de l'oxigène et de l'hydrogène employés se retrouvait tout entier dans le poids de l'eau obtenue. On recueillit de cette manière jusqu'à un demi-kilogramme d'eau, et on s'assura de sa pureté et de son identité avec l'eau ordinaire par tous les moyens possibles.

On conçoit, toutefois, que ces moyens compliqués ne pouvaient atteindre le degré d'exactitude qu'exige l'état actuel de la chimie. Il fallait une méthode plus simple, et surtout indépendante des mesures de gaz qui se font mal sur de grands volumes. Telle est la méthode employée par MM. Berzélius et Dulong. Elle consiste en général à faire arriver dans un tube de verre contenant des quantités déterminées de deutoxide de cuivre, du gaz, hydrogène purifié par la potasse, et parfaitement sec. L'oxide chauffé au rouge naissant cède son oxigène, il se forme de l'eau, et le cuivre métallique reste dans le tube. A celui-ci on en adapte un autre, contenant du chlorure de calcium,

qui condense l'eau formée et entraînée par le gaz en excès. On a ainsi en poids très-exactement l'oxigène perdu par l'oxide et l'eau qu'il a servi à former; d'où l'on déduit l'hydrogène que celle-ci contient. C'est par cette méthode irréprochable qu'on est parvenu aux résultats mentionnés plus haut.

55. *Formation de l'eau.* L'eau se produit, ou en d'autres termes les gaz oxigène et hydrogène se combinent dans des circonstances assez variées.

A la température ordinaire, on peut mêler l'hydrogène et l'oxigène sans déterminer leur union. Mais si le mélange est introduit dans un corps de pompe, puis foulé rapidement, la combinaison s'opère tout à coup, et il en résulte un dégagement tel de chaleur, que la vapeur dilatée réagit sur le corps de pompe et le presse à son tour de manière à en opérer souvent la rupture. (Biot.)

Un corps en combustion introduit dans le mélange l'enflamme tout à coup. Une détonation très-forte se manifeste, l'oxigène et l'hydrogène disparaissent, et il se forme une quantité proportionnelle d'eau. C'est ce dont on peut se convaincre en introduisant 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxigène dans une éprouvette, de laquelle on approche ensuite une bougie allumée. Si l'on opérait dans un vase à orifice étroit, dans un flacon par exemple, il faudrait avoir soin de l'entourer d'un linge, l'explosion pouvant être assez forte pour le briser.

L'étincelle électrique détermine tout à coup également la combinaison de ces deux gaz. L'avantage que présente ce procédé, qui permet d'opérer en vases clos sans rien ajouter aux gaz et sans en perdre, a déterminé les chimistes à l'employer dans une foule d'expériences. L'appareil qu'ils ont adopté porte le nom d'eudiomètre de Volta. Nous allons le décrire avec quelque soin. Cet appareil est employé sous trois formes appropriées au but qu'on se propose.

La plus simple est celle qu'on choisit, lorsqu'on opère sur le mercure. L'appareil consiste alors en un simple tube de verre épais de six ou huit millimètres (pl. 3, fig. 8); ce tube est ordinairement fortifié à son sommet par une douille en fer; mais on peut se passer de cette précaution. Une tige de fer terminée à l'extérieur, ainsi qu'à l'intérieur, par un bouton, et bien mastiquée, ferme la partie supérieure de l'appareil, et sert à transmettre le fluide électrique dans l'espace occupé par le gaz. Un fil de fer, tourné en spirale et terminé par une boule, sert à tirer l'étincelle. A cet effet, lorsqu'on a introduit les gaz dans l'eudiomètre, on passe cette tige sous le mercure, et on la fait monter dans l'appareil jusqu'à ce que sa boule se trouve à quelques millimètres de la tige de fer intérieure. Alors on ferme l'ouverture inférieure de l'eudiomètre, au moyen d'un bouchon de fer à vis, ou même du pouce, puis on tire une étincelle en approchant du bouton extérieur le plateau d'un électrophore, ou bien la boule d'une petite bouteille de Leyde. Le mélange paraît tout en feu,

mais aucun bruit ne se fait entendre si l'appareil est bien fermé. Dès que l'on ouvre la partie inférieure, le mercure s'élève et remplit l'espace qu'occupaient les gaz qui se sont transformés en eau.

La description de cette expérience va nous conduire à concevoir aisément les précautions qu'on a été forcé de prendre dans la construction des eudiomètres à eau. En effet, l'appareil étant clos, il ne s'est pas produit de détonation, c'est-à-dire que l'élévation subite de la température n'a pu dilater brusquement les gaz faute d'espace, de même que l'espace resté vide après la condensation de la vapeur d'eau formée n'a pu se remplir subitement, puisqu'il se trouvait soustrait à la pression de l'atmosphère. Si l'appareil n'était pas fermé, on conçoit que l'expansion pourrait être telle que les gaz non combinés viendraient s'échapper par l'ouverture inférieure, ce qui induirait en erreur sur les proportions du résidu, lorsqu'on a intérêt à les connaître. D'un autre côté, quand l'appareil est fermé, le vide qui se produit peut donner lieu au dégagement d'un gaz, si le liquide sur lequel on opère en retient en dissolution. Tel est le cas de l'eau ordinaire.

Voici maintenant l'appareil de Volta (pl. 5, fig. 9 et 16). Il se compose de trois parties principales. En bas se trouve un entonnoir en laiton surmonté d'un robinet, qui établit sa communication avec un tube de verre épais destiné à renfermer le mélange. Ce tube communique en haut au moyen d'un second robinet avec un entonnoir renversé que l'on peut remplir d'eau. Le tuyau qui établit cette communication porte un pas de vis sur lequel s'adapte un tube de verre gradué. On concevra aisément le jeu de ces diverses pièces : les robinets étants ouverts, et le tube enlevé, on plonge l'appareil dans l'eau jusqu'à la moitié de sa hauteur par exemple, et l'on ferme ensuite le robinet inférieur; l'entonnoir qui sert de base se trouve plein d'eau; on verse ensuite de l'eau dans l'entonnoir supérieur; le tube de l'eudiomètre se remplit à son tour ainsi que cet entonnoir. Enfin, on remplit aussi d'eau le tube gradué, puis tenant son orifice fermé au moyen du pouce, on le renverse, on le plonge dans l'eau de l'entonnoir supérieur, et on le visse exactement. L'appareil se trouvant ainsi rempli d'eau, on ferme le robinet supérieur; on introduit l'oxigène et l'hydrogène dans le tube de l'eudiomètre, puis on en détermine la détonation au moyen d'une étincelle électrique qu'on excite dans le mélange : pour cela on a eu soin de fixer vers le sommet du tube eudiométrique une tige de cuivre isolée et mastiquée qui se termine à l'extérieur en boule, et à l'intérieur par une pointe mousse, arrêtée à quelques millimètres des garnitures métalliques de l'appareil. L'explosion opérée, on ouvre le robinet supérieur, et le résidu gazeux se rend dans le tube gradué, où l'on peut le mesurer et le soumettre à de nouvelles épreuves.

Nous avons supposé le robinet inférieur ouvert. La détonation se fait entendre dans ce cas; l'eau est refoulée, puis aspirée de nouveau à mesure que la vapeur d'eau se condense.

Si ce robinet était fermé, il n'y aurait ni refoulement ni absorption, et par conséquent nulle détonation; mais un vide plus ou moins parfait s'étant opéré, l'eau laisserait échapper une infinité de petites bulles gazeuses dues à l'air qu'elle tient en dissolution : cet air s'ajoutant au résidu en augmenterait la quantité et en altérerait la nature ou les proportions.

On a recommandé de remplir l'eudiomètre avec de l'eau bouillie ; mais cette eau absorbe une petite portion du gaz qu'on introduit dans l'eudiomètre, ce qui cause de nouvelles erreurs.

Il est plus simple et plus sûr d'opérer sur de l'eau ordinaire à eudiomètre ouvert.

Cependant, comme les gaz dilatés au moment de l'explosion peuvent être chassés hors de l'appareil, M. Gay-Lussac a construit un eudiomètre qui remédie à tous les défauts que nous venons de signaler. Son appareil représenté (pl. 3, fig. 17) ressemble beaucoup à un eudiomètre à mercure. Il en diffère essentiellement par une fermeture à soupape qui permet à l'eau de rentrer dans l'appareil dès que le vide s'y forme, mais qui ne la laisse pas sortir non plus que le gaz, au moment de la détonation.

Enfin il existe certains corps qui ont la propriété de déterminer presque tout à coup la combinaison de l'oxigène et de l'hydrogène par leur seul contact : tel est le platine. Cette propriété curieuse, découverte par M. Dœbereiner, trouvera sa place dans l'exposition des caractères généraux des métaux, ces corps étant ceux qui présentent cette faculté au plus haut degré.

34. *Usages.* Personne n'ignore que l'eau s'emploie à une foule d'usages. On sait généralement aussi que les eaux qui se rencontrent à la surface du globe, diffèrent considérablement entre elles, ce qui dépend de la nature des substances que ce liquide tient en dissolution. Nous placerons plus loin l'examen de l'eau, sous ces divers points de vue. Il serait difficile de s'en former une idée nette, avant d'avoir appris à connaître les substances elles-mêmes qu'elle rencontre, et dont elle se charge dans le sein de la terre.

Nous nous contenterons d'ajouter ici qu'on se procure l'eau pure au moyen de la distillation des eaux ordinaires de rivière ou de puits. Cette distillation s'opère dans des vases de verre ou de cuivre, suivant l'étendue des besoins. Du reste, l'eau distillée ou pure n'est employée que dans les laboratoires. L'eau qu'on emploie dans les arts n'a besoin que d'une pureté relative, et peut souvent être chargée de beaucoup de matières, sans devenir nuisible à l'objet auquel on l'applique.

DEUTOXIDE D'HYDROGÈNE. — EAU OXIGÉNÉE.

35. Ce composé extraordinaire, découvert en 1818 par M. Thénard, deviendra quelque jour un agent médical et industriel très-puissant.

Le seul problème à résoudre consiste à trouver un moyen de préparation facile et peu coûteux, qui permette de multiplier les recherches de détails nécessaires pour lui trouver des applications utiles. On jugera mieux, du reste, de l'importance de ce corps et des difficultés qui s'opposent à son introduction dans les arts par un court exposé de ses propriétés et de sa préparation.

56. *Propriétés.* Le deutoxide d'hydrogène est liquide à la température ordinaire, il l'est encore à—50° c. Il se volatilise sans décomposition à une basse température dans le vide ; mais sa tension est néanmoins beaucoup plus faible que celle de l'eau. Il se décompose aisément sous l'influence de la chaleur, si aisément même que si on essayait de le distiller, quand il est concentré, il se transformerait assez promptement en eau et oxigène pour produire une détonation plus ou moins forte. Si on a soin de l'étendre d'eau avant de le chauffer, il se décompose encore mais sans détoner, et l'on observe que les dernières portions d'oxigène sont les plus difficiles à chasser. Ce corps est sans odeur, sans couleur; sa saveur rappelle celle de quelques solutions métalliques; sa densité est de 1,452 : aussi coule-t-il comme un sirop, au travers de l'eau. Il détruit peu à peu la couleur des papiers de tournesol et de curcuma, *et les rend même blancs.* Il attaque l'épiderme, quelquefois subitement, et le blanchit en causant des picotements, dont la durée varie en raison des individus, de la quantité et de la concentration du liquide. En renouvelant ce dernier on pourrait détruire la peau. Appliqué sur la langue il la blanchit à l'instant et rend la salive épaisse et écumeuse.

57. *Composition.* La composition du peroxide d'hydrogène est telle qu'on peut regarder ce corps comme formé sensiblement de volumes égaux d'oxigène et d'hydrogène gazeux, quand il a la densité de 1,452. Il contient donc :

94,11 oxigène	ou bien	100,	1 atome oxigène.
5,89 hydrogène		6,25	1 atome hydrogène.
100,— peroxide		106,25	1 atome peroxide.

On ne connaît pas la densité de sa vapeur, de manière qu'on ignore la condensation de ses éléments.

Cette composition s'établit aisément, en détruisant une quantité connue de peroxide préalablement étendue d'eau, au moyen de la chaleur. L'expérience se fait dans un tube rempli de mercure et renversé sur la cuve à mercure. Le peroxide pur donne 475 fois son volume d'oxigène. On estime le degré de concentration de l'eau oxigénée faible, de la même manière. On appelle eau oxigénée à 8 ou 10 volumes, celle qui fournit 8 ou 10 fois son volume de gaz oxigène en se décomposant.

Abandonné à lui-même, le peroxide d'hydrogène se décompose, soit qu'il se trouve placé sous l'influence de la lumière, soit qu'on l'ait maintenu dans l'obscurité. On ne peut jamais le conserver quel-

ques mois sans altération, souvent même au bout de quelques jours il est déjà en partie décomposé. Entouré de glace et mis à l'abri du contact de toute matière étrangère, il se conserverait sans doute; mais la dernière de ces conditions est bien plus difficile à réaliser qu'on ne le croirait, surtout si l'on songe que quelques parcelles de poussière peuvent à la longue décomposer, presque entièrement, une quantité considérable de ce corps.

Le deutoxide d'hydrogène donne naissance par son contact avec divers corps à des phénomènes très-remarquables. Ils le sont même d'autant plus, qu'ils montrent pour ainsi dire à nu, un genre d'action qui joue probablement un rôle important dans beaucoup d'autres circonstances, mais qui s'y trouve toujours masqué par des phénomènes accessoires. Ce corps étant décomposable par une élévation de température de 25 ou 30°, il est évident qu'il doit être ramené à l'état d'oxigène et d'eau par beaucoup de corps, lorsque ceux-ci ont une affinité énergique pour l'oxigène ou pour l'eau. Aussi les faits de cet ordre n'ont-ils rien qui doive surprendre. Mais dans beaucoup de cas, la séparation de l'oxigène et de l'eau s'effectue par le seul contact de corps qui ne se combinent ni à l'eau, ni à l'oxigène qu'ils ont désunis. Bien plus, des oxides qui jouissent de la propriété de détruire subitement l'eau oxigénée, se décomposent eux-mêmes tout à coup, l'oxigène et le métal devenant libres en même temps que l'eau oxigénée se transforme en eau et en oxigène. En général, il est nécessaire que les corps soient très-divisés pour que leurs réactions soient nettes et promptes, et dans le cas où leur ténuité est extrême, chaque goutte de peroxide d'hydrogène qu'on laisse tomber sur eux produit souvent une détonation subite avec dégagement de chaleur et quelquefois même de lumière. Pour faire commodément ces expériences, on place le corps dans un verre à pied ou dans un tube bouché, et on fait arriver le peroxide d'hydrogène, au moyen d'une pipette bien effilée. En opérant sur le mercure avec de l'eau oxigénée faible on peut recueillir les produits et les examiner. C'est par ces diverses méthodes que M. Thénard a constaté les résultats suivants :

Parmi les corps simples non métalliques, le carbone et le sélénium agissent seuls sur le deutoxide d'hydrogène. Le sélénium s'acidifie; le carbone chasse l'oxigène sans se combiner avec lui.

L'argent, le platine, l'or, l'osmium, le palladium, le rhodium, l'iridium très-divisés décomposent subitement le deutoxide, et chassent l'oxigène sans s'oxider. En limaille et même en masse, ces corps agissent encore, mais faiblement en comparaison des phénomènes précédents.

Le plomb, le bismuth et le mercure exercent une action qui, lente d'abord, s'accroît ensuite; l'oxigène est chassé, et les métaux ne paraissent pas oxidés.

Le cobalt, le nickel, le cadmium et le cuivre ne produisent qu'une

action très-faible. Le fer, l'étain, l'antimoine et le tellure paraissent sans action.

Tous les métaux ne se bornent pourtant pas à expulser l'oxigène, quelques-uns se combinent avec ce corps : tels sont le potassium et le sodium, comme il était facile de le prévoir. Une partie de l'oxigène se dégage toujours, mais une partie est absorbée par le métal. L'arsenic, le molybdène, le tungstène, le chrôme sont encore dans ce cas. L'arsenic et le molybdène, le potassium et le sodium exercent une action des plus vives. Il y a dégagement de lumière, ce qui n'arrive pas avec le tungstène et le chrôme. Enfin le manganèse et le zinc paraissent agir de la même manière, mais l'action de ce dernier est très-faible.

Les sulfures métalliques offrent des phénomènes faciles à prévoir. Ceux des métaux basiques sont transformés en sulfates ; ceux des métaux acidifiables passent à l'état d'acide, et le soufre devient libre; enfin ceux de bismuth et d'étain agissent faiblement, et ceux d'argent et de mercure, point du tout.

Les oxides métalliques exercent une action très-variée. La barite, la strontiane, la chaux, l'oxide de zinc, le proto et le deutoxide de cuivre, l'oxide de nickel, le protoxide de manganèse, celui de fer, d'étain, de cobalt, d'arsenic et d'autres sans doute absorbent l'oxigène, en donnant naissance à des peroxides. Pour que l'expérience réussisse, il faut que le deutoxide d'hydrogène soit étendu d'eau, et que l'oxide métallique soit dissous ou à l'état d'hydrate.

La plupart de ces oxides calcinés chasseraient l'oxigène du peroxide d'hydrogène, du moins en partie.

Le peroxide de manganèse, celui de cobalt, le massicot, le peroxide de fer hydraté exercent une action des plus violentes, mais ils ne s'altèrent pas. Les oxides alcalins et la magnésie elle-même décomposent aussi ce corps, mais plus faiblement.

39. Mais ce sont sans contredit les oxides de la dernière section qui exercent l'action la plus singulière. A peine en contact avec le peroxide d'hydrogène, ils se réduisent, abandonnent leur oxigène, le métal reparaît, et le peroxide lui-même est décomposé, avec un violent dégagement de chaleur, et même quelquefois de lumière. Il est bien probable que l'élévation de température contribue à la réduction de l'oxide ; mais elle n'en est pas la seule cause ; car avec le peroxide étendu d'eau les mêmes phénomènes se reproduisent, et pourtant la température ne s'élève pas sensiblement.

Enfin, nous ajouterons seulement que, parmi les matières organiques, il en est qui expulsent rapidement l'oxigène, tandis que d'autres sont absolument inertes. La fibrine, par exemple, le tissu du poumon, des reins, et en général les tissus animaux décomposent l'eau oxigénée avec rapidité et indéfiniment. L'oxigène se dégage pur, et la matière animale n'a rien gagné ni perdu. L'albumine, la géla-

tine, ainsi que les autres matières animales *isolées*, paraissent au contraire sans action.

40. *Préparation.* L'eau oxigénée se prépare en traitant le deutoxide de barium délayé dans l'eau par un acide, en maintenant le mélange à une basse température de + 4 ou + 5° environ pendant la réaction. Il se produit un sel de protoxide de barium, tandis que le gaz oxigène mis en liberté et naissant se combine avec l'eau.

Supposons qu'on ait employé de l'acide hydrochlorique. Si on décompose l'hydrochlorate de barite formé, moyennant de l'acide sulfurique, il se produira du sulfate de barite insoluble, et la liqueur contiendra de l'eau oxigénée, de l'eau et de l'acide hydrochlorique. On pourra traiter alors une nouvelle dose de deutoxide de barium, et ainsi de suite. Enfin, lorsqu'on aura chargé suffisamment les liqueurs d'oxigène, on traitera le mélange d'eau oxigénée et d'hydrochlorate de barite par le sulfate d'argent, il se produira du sulfate de barite et du chlorure d'argent insoluble, et la liqueur restera pure. Ce sera un mélange d'eau et d'eau oxigénée, dont on pourra séparer l'eau par le moyen du vide et de l'acide sulfurique. (Voyez, pour de plus amples détails, le *Traité de chimie* de M. Thénard.)

Mais si cette matière trouvait un emploi, tant de précautions seraient inutiles, car la présence d'un sel dans l'eau où elle est dissoute, ne change en rien ses principales propriétés. On se bornerait donc à traiter le deutoxide de barium par l'acide nitrique ou hydrochlorique, de manière à produire de l'eau oxigénée et un chlorure de barium ou un nitrate de barite, qu'on laisserait dans l'eau; et on emploierait ce liquide comme de l'eau oxigénée pure. Si la présence de la barite pouvait être nuisible, on traiterait le liquide par le sulfate de soude, et il resterait en dissolution un chlorure de sodium ou un nitrate de soude tout à fait inertes dans la plupart des cas.

Voici les résultats de cette réaction :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 peroxide de barium	1056,88	2 eau oxigénée	212,48
4 acide hydrochl. sec	455,13	1 chlor. de barium	1299,53

D'où il suit que 100 grammes de peroxide de barium devraient en fournir 20 d'eau oxigénée pure. Or, comme il est peu probable qu'on eût besoin de l'avoir telle dans les arts ou la médecine, et que l'eau faible pourrait suffire, on va voir que l'opération en fournirait beaucoup, même en se bornant à 100 grammes de deutoxide de barium. On pourrait, avec cette quantité, produire 20 gr. d'eau à 475 volumes d'oxigène, ou bien 100 gr. à 70 vol., 200 à 55 vol., 500 à 14 vol., enfin 1000 à 7 vol.

41. *Usages.* Le haut prix de la matière les rend très-bornés. M. Thénard s'en est servi pour restaurer d'anciens dessins noircis par la transformation du carbonate de plomb en sulfure de plomb. Le contact d'une eau oxigénée très-faible, car il suffit qu'elle renferme

cinq ou six fois son volume d'oxigène, transforme subitement le sulfure gris-noir de plomb en sulfate qui est blanc. La teinte primitive se trouve ainsi rétablie dans toute sa pureté. L'expérience, faite d'abord avec succès sur un dessin de Raphaël, a été répétée depuis, et réussira dans les mains les moins expérimentées. Il suffit de toucher légèrement, avec un pinceau imbibé de liqueur oxigénée, les teintes noircies, pour les voir, au bout de quelques secondes, blanchir comme par enchantement. Le respect des amateurs pour les traces inimitables que le temps laisse sur ces objets précieux, et qui servent à constater leur date et leur origine, sera le seul obstacle qui empêchera de les ramener tous à leur beauté première.

—

CHAPITRE III.

Chlore. — Acide hydrochlorique. — Acide chlorique. — Acide perchlorique. — Oxides de chlore.

CHLORE.

42. *Propriétés.* A l'état de pureté le chlore possède une couleur jaune-verdâtre, son odeur et sa saveur désagréables et fortes, produisent une impression de chaleur particulière qui permet de le reconnaître aisément. Sa densité est de 2,4216 comparée à celle de l'air. Son pouvoir réfringent est de 2,623, d'après M. Dulong. Si l'on plonge une bougie allumée dans une éprouvette pleine de chlore, la flamme pâlit à l'instant, rougit ensuite, et puis s'éteint. Les couleurs végétales mises en contact avec ce gaz sont rapidement détruites; il est facile de s'en convaincre en plaçant dans des flacons remplis de chlore, un peu d'infusion de tournesol ou de violettes, des pétales de roses et de l'encre ordinaire elle-même. Après un contact plus ou moins long, toutes ces matières se trouvent décolorées. On attribue ces phénomènes à l'affinité du chlore pour l'hydrogène que ces matières contiennent. Nous y reviendrons plus tard.

43. A la température et à la pression ordinaire, le chlore est toujours gazeux; mais si on le soumet à la fois à l'action d'une pression forte et d'une basse température, il se liquéfie. Sous cette nouvelle forme, il offre un liquide jaune intense, très-fluide, très-limpide et excessivement volatil, lorsqu'on le ramène à la pression ordinaire. Sa densité comparée à celle de l'eau, est à peu près de 1,33. Son pouvoir réfringent est un peu moindre que celui de l'eau, et sa vapeur à + 15° c., possède une tension égale à quatre atmosphères. On peut le distiller dans des tubes courbés, fermés hermétiquement, et son ébullition paraît commencer à + 37° c. Cette opération n'altère point ses propriétés. Il n'a pas été possible de le solidifier même en le soumettant à une température de — 18° c. Tous ces résultats ont été

observés par M. Faraday. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 24, p. 396.)

A l'état de gaz, lorsqu'il est pur et sec, le calorique, la lumière et l'électricité sont sans action sur lui. Il n'en est pas de même lorsqu'il est humide, et pour mieux entendre les phénomènes qui résultent de la présence de l'eau, nous allons examiner comment il se comporte avec ce liquide.

44. A la température de 20°, et sous la pression ordinaire, l'eau dissout une fois et demie son volume de ce gaz. Cette dissolution présente une couleur, une saveur et une odeur semblables à celles du chlore gazeux. Son action sur les couleurs végétales ou animales est la même. Lorsqu'on l'expose à un froid de 2 ou 3° au dessus de 0°, il s'y produit des cristaux lamellaires d'un jaune foncé. Si on vient alors à décanter le liquide excédant, on peut recueillir ces cristaux qui sont permanents à la température mentionnée, mais qui commencent à fondre lorsqu'on les amène à 10 ou 12°. Ils se transforment de cette manière en une solution aqueuse de chlore, et il se dégage une assez grande quantité de gaz, d'où résulte une effervescence plus ou moins rapide. On voit par là que ces cristaux doivent être considérés comme un hydrate de chlore, et d'après les expériences de M. Faraday, il sont composés de 27,7 chlore et 72,3 d'eau, ou à peu près 1 atome chlore et 5 at. eau.

Si l'on fait passer de la vapeur d'eau et du chlore dans un tube de porcelaine incandescent, il se produit de l'acide hydrochlorique et de l'oxigène. L'eau est donc décomposée par le chlore. La présence de ce corps favorise beaucoup la décomposition de l'eau par la pile. Une dissolution de chlore fournit, dans ce cas, du chlore et de l'oxigène au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. Il est évident qu'à mesure que l'eau s'est décomposée, il s'est formé de l'acide hydrochlorique, qui à son tour s'est trouvé détruit; ce qui explique le transport du chlore au pôle positif. Enfin, sous l'influence solaire, les produits sont encore différents. Il se forme de l'acide hydrochlorique; il se dégage de l'oxigène, comme par une température élevée; mais on obtient moins d'acide et beaucoup moins d'oxigène, ce qui est dû à la formation d'un acide oxigéné, l'acide chlorique.

Il faut tirer de là cette conclusion, que les éléments de la dissolution aqueuse de chlore sont très-mobiles, et que pour la conserver, il est indispensable de la maintenir à la température ordinaire, de l'enfermer dans des flacons entourés de papier noir, et que même en dépit de ces précautions elle doit avec le temps perdre, peu à peu, ses propriétés, en passant à l'état acide.

45. *Préparation.* Le Chlore se rencontre en grande quantité dans la nature, mais toujours à l'état de combinaison. Pour se le procurer à l'état de pureté, l'on peut employer diverses méthodes. La plus simple consiste à prendre 100 grammes d'acide hydrochlorique du commerce, qui n'est autre chose qu'une dissolution saturée de cet

acide dans l'eau, et 30 grammes de peroxide de manganèse réduit en poudre. On place l'oxide dans une fiole, on verse sur lui l'acide, et on agite pendant quelques instants pour que toutes les portions de la poudre soient mouillées. Il faut que le matras ou la fiole ait une capacité double du volume du mélange, parce que dès l'instant du contact, et à plus forte raison à l'aide de la chaleur, il se dégage un gaz qui produit de grosses bulles à la surface du liquide, et qui en chasserait une portion hors du vase, si celui-ci était trop petit. Le matras étant bien propre et sec à l'extérieur, on le place sur un fourneau, dans lequel on introduit quelques charbons incandescents, et à l'aide d'un tube recourbé, adapté à son orifice, on recueille sur l'eau le gaz qui s'en dégage. On en laisse perdre une partie, jusqu'à ce que l'air atmosphérique de l'appareil soit chassé et remplacé par du chlore, que l'on reçoit dans des flacons à l'émeri remplis d'eau. La pureté de ce gaz se reconnaît à l'intensité de sa couleur, qui est d'un jaune-verdâtre, et à la propriété dont il doit jouir, de se dissoudre en entier dans une dissolution aqueuse de potasse. On bouche les flacons sans les sortir de l'eau, en ayant soin de laisser le moins possible de ce liquide dans leur intérieur. L'opération est terminée, lorsque la fiole qui contenait le mélange ne présente plus dans sa partie vide la teinte propre au chlore. Il ne se dégage plus alors que de la vapeur d'eau.

Il est facile de concevoir les phénomènes qui se passent dans cette opération. L'acide hydrochlorique est composé d'hydrogène et de chlore, le peroxide de manganèse d'oxigène et de manganèse. Il se forme de l'eau, du chlorure de manganèse et du chlore qui se dégage à l'état gazeux. L'eau produite se mêle à celle qui existait déjà dans l'acide, et le chlorure de manganèse reste dissous dans ce liquide, d'où on peut l'extraire par l'évaporation. On conçoit qu'il n'y aurait point de chlore mis en liberté, s'il pouvait se former un chlorure de manganèse correspondant au peroxide. Les produits de l'opération seraient simplement, dans ce cas, de l'eau et du perchlorure, mais cette combinaison ne s'est pas encore présentée. Voici, du reste, l'expression numérique des résultats.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 peroxide de manganèse	555,78	2 chlore	442,64
8 acide hydrochlorique	910,24	2 eau	224,96
		1 protochlorure de manganèse	798,42

46. Au lieu de se servir d'acide hydrochlorique, on peut encore employer le sel marin, qui n'est autre chose qu'une combinaison de chlore et de sodium, à l'état de protochlorure de sodium. Il s'agit d'enlever le sodium à ce composé. On y parvient en mêlant intimement 50 grammes peroxide de manganèse, 200 grammes sel marin, qu'on pile, à cet effet, ensemble dans un mortier de fer ou de cuivre.

On place le mélange dans un matras, et on ajoute 100 grammes d'eau et 100 grammes d'acide sulfurique concentré, qu'on a soin de verser par petites portions, en agitant vivement le matras à chaque fois. Il faut que la capacité du matras soit double du volume de ces quatre matières. On le munit d'ailleurs d'un tube recourbé, on le chauffe doucement, et on recueille le gaz sur l'eau, comme dans l'expérience précédente. On reconnaît au même signe que l'opération est terminée, et le résidu qui reste dans le matras consiste en sulfate de protoxide de manganèse et sulfate de soude. Il en résulte que tout le chlore a disparu et qu'il a été mis entièrement en liberté. Pour concevoir ce qui se passe dans cette opération, il faut admettre qu'une portion de l'eau est décomposée, et que son oxigène est employé à oxider le sodium, tandis que son hydrogène transforme le chlore en acide hydrochlorique. La soude produite se combine avec l'acide sulfurique et donne naissance au sulfate de soude. L'acide hydrochlorique réagit à son tour sur le peroxide de manganèse, et il en résulte de nouveau une certaine quantité d'eau, du chlore libre et du sulfate de protoxide de manganèse. Il ne peut point ici se produire du chlorure de manganèse, car ce sel serait à l'instant décomposé par l'acide sulfurique, de la même manière que le chlorure de sodium. Pour rendre plus facile l'intelligence et le calcul de ces phénomènes, je vais placer ici les résultats numériques qui expriment les diverses combinaisons propres à ces trois périodes.

1re ÉPOQUE. — *Moment du mélange.*

1 at. chlorure de sodium. . . .	733,56
1 at. peroxide de manganèse. . .	555,78
2 at. acide sulfurique sec. . . .	1002,52
1 at. eau	112,48

2e ÉPOQUE.

1 at. sulfate de soude.	892,08
1 at. peroxide de manganèse. . .	555,78
1 at. acide sulfurique sec . . .	501,16
2 at. acide hydrochlorique . . .	455,12

3e ÉPOQUE. — *Opération terminée.*

1 at. sulfate de soude.	892,08
1 at. sulfate de protoxide de mang.	956,94
1 at. eau	112,48
2 at. chlore	442,64

La première colonne indique l'état des matières avant l'expérience. la seconde celui dans lequel on les suppose lorsque tout le chlorure de sodium est transformé en acide hydrochlorique et en sulfate de soude. On voit en comparant la première et la dernière série, que la proportion d'eau reste la même, que les deux atomes d'acide sulfu-

rique sont remplacés par autant d'atomes de chlore, et que les oxides de manganèse et de sodium sont transformés en sulfates neutres, etc.

Il ne faudrait pas croire néanmoins que les temps de l'opération soient tranchés, comme le suppose ce tableau. Bien au contraire, dès le commencement de l'expérience le dégagement du chlore se manifeste, et il continue jusqu'à la fin, d'où il résulte que tous les phénomènes mentionnés se passent à la fois et dans diverses parties du mélange. Mais outre l'avantage que l'on trouve en général à ramener les phénomènes à des conditions simples, quoique théoriques, le tableau ci-dessus offre un intérêt particulier, sous le point de vue industriel.

47. On se trouve, en effet, dans le cas de préparer en grand des quantités considérables de chlore pour les besoins du commerce, et l'on peut se convaincre, d'après les résultats précédents, que les procédés en usage peuvent subir des modifications avantageuses. La seconde colonne de notre tableau nous offre un mélange de 2 atomes acide hydrochlorique, 1 atome acide sulfurique et 1 atome peroxide de manganèse ; abstraction faite du sulfate de soude, qui n'a aucune action sur les phénomènes ultérieurs. La dernière colonne nous indique que l'acide hydrochlorique a fourni 2 atomes de chlore. Or, dans le premier procédé, pour en obtenir une quantité semblable, nous avons dû employer 4 atomes d'acide hydrochlorique, c'est-à-dire une quantité double. Il y aurait donc avantage, dans certains cas, à faire usage d'un mélange de 4 atomes acide hydrochlorique, 2 atomes acide sulfurique, et 1 atome peroxide de manganèse. Tout le chlore serait mis en liberté, et il en résulterait du sulfate de protoxide de manganèse.

D'un autre côté, le résidu que nous avons obtenu, dans le premier procédé, consiste en chlorure de manganèse dissous dans l'eau. Il serait facile d'en tirer parti d'une autre manière. Si l'on mêle en effet ce chlorure avec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, on donnera lieu à une série de phénomènes absolument semblable à celle qui résulte d'un mélange de sel marin avec les mêmes matières. Le tableau qui les exprime pourra servir à s'en rendre compte, et il suffira de substituer partout l'atome du manganèse à celui du sodium.

La discussion approfondie de ces procédés nous conduit de la sorte à deux méthodes différentes, propres à extraire d'une quantité donnée d'acide hydrochlorique, une quantité de chlore double de celle qu'on en recueille par le procédé habituel.

Tous ces procédés, du reste, sont également faciles. Cependant je donnerais la préférence à celui qui consiste à traiter le peroxide de manganèse par un mélange d'acide hydrochlorique et sulfurique. Pour le mettre en usage, on introduit dans les vases le peroxide de manganèse, l'eau, puis l'acide sulfurique, et l'on ajoute enfin l'acide hydrochlorique par portions. Le chlore se dégage de suite, et il suffit,

pour terminer l'opération, d'entretenir par un feu doux la température développée par le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau. Le mélange est d'ailleurs moins sujet à se boursoufler. Enfin le chlore qui s'en dégage est plus sec ; la présence de l'acide sulfurique, retardant le point d'ébullition de l'eau, permet au chlore de se dégager avant que le mélange bouille.

48. Nous n'avons examiné, jusqu'à présent, que la préparation du chlore en petit, il est nécessaire d'indiquer les modifications que les appareils doivent éprouver, pour devenir propres à la fabrication en grand. A l'époque où le chlore fut introduit dans l'art du blanchiment, par Berthollet, on se servait de dissolutions aqueuses de chlore. Aujourd'hui, on leur a substitué partout des dissolutions de chlorure de chaux. Dans le second cas, comme dans le premier, il faut d'abord se procurer le chlore gazeux et le faire absorber ensuite par de l'eau ordinaire, ou par de l'eau tenant en suspension de la chaux vive ou même de la craie.

Nous reviendrons sur le chlorure de chaux plus tard; nous nous bornerons pour le moment à observer que ce chlorure agit, comme le ferait une dissolution de chlore. Du reste, l'appareil qu'on emploie pour la production du chlore en grand, étant le même dans les deux cas, nous allons le décrire.

Quel que soit le procédé qu'on préfère, les vases de verre ou de grès ne doivent être employés qu'avec précaution. En effet, le peroxide de manganèse se précipitant toujours au fond du mélange, y forme une croûte dense qui s'applique au verre ou au grès et intercepte momentanément l'arrivée du liquide. La température ne tarde pas à s'élever dans cette partie, bien au delà du point d'ébullition du mélange, et lorsque tout à coup il s'établit un suintement, le retrait subit du verre ou du grès accasionne la fracture des vases.

On remédie à cet inconvénient en chauffant le mélange au bain-marie, ou bien encore en chauffant les vases de grès et les vases de verre lutés à l'argile, dans un fourneau disposé de telle façon que le vase ne reçoive pas l'impression directe de la chaleur sur le fond, et que la flamme en lèche seulement les flancs.

Du reste les vases en verre doivent difficilement soutenir la concurrence avec ceux de grès ou de plomb qu'on emploie ordinairement.

Les vases en grès qu'on fabrique exprès, ont une capacité de soixante à quatre-vingts litres (ceux de Saint-Aubin près Beauvais sont très-estimés ; ils ont la forme d'une bonbonne, portant une ouverture large de six pouces qui sert à introduire le mélange et à extraire le résidu, et en outre une tubulure à laquelle on adapte pour toujours un tube de verre ou de plomb, destiné à conduire le gaz. (Pl. 6, fig. 2.) La jointure de la tubulure est lutée avec soin au moyen du lut gras, et celui-ci est maintenu, comme à l'ordinaire, par une bande de vessie bien ficelée. La grande ouverture se ferme par un

procédé très-simple. Le goulot est creusé d'une rigole circulaire qu'on remplit de lut gras. On place ensuite sur cet orifice un obturateur en plomb, qui porte une saillie correspondante à la rigole, et on le serre fortement au moyen d'un lévier fixé à charnière dans le mur, et qu'on bande à volonté au moyen d'une double corde fixée à son extrémité libre ainsi qu'à un anneau de fer scellé en terre. En tordant cette corde au moyen d'un bâton, on donne le degré de pression nécessaire en quelques secondes.

Le gaz se rend, au moyen du tube de verre ou de plomb, dans un flacon de Woulf, où il se lave. Ce flacon doit avoir une capacité de dix litres; il doit être muni d'un tube de sûreté et d'un robinet destiné à extraire l'eau qu'il contient, lorsqu'elle est chargée d'une trop grande quantité d'acide, qui accompagne toujours le gaz.

De là, le gaz passe dans un cuvier qui peut avoir huit pieds de diamètre et dix pieds de hauteur, si l'on a toujours deux appareils de gaz en activité. Ce cuvier, ordinairement en chêne, cerclé en fer, doit être goudronné en debors et verni en dedans au moyen d'un mastic formé de cire, de résine et de térébenthine. Il est fermé par un couvercle à demeure, et ce couvercle porte une ouverture au travers de laquelle passe un cylindre en bois également verni. Ce cylindre plonge de trois pieds en dedans du cuvier, et sort également de trois pieds en debors. On lui donne deux pieds de diamètre. Cette ouverture sert à introduire l'eau et la chaux quand on veut en mettre. Elle sert en outre à contenir le liquide déplacé par le gaz. Un tuyau de verre vertical placé en dehors du cuvier, et communiquant avec sa partie inférieure, indique les mouvements du liquide. Un tuyau de plomb, placé à quelques pouces du fond, sert à extraire celui-ci à mesure du besoin; enfin une bonde placée sous le fond même, permet de retirer les résidus de chaux, quand on en emploie.

Au lieu d'une honbonne en grès luté, on peut employer des vases de plomb; mais beaucoup de manufacturiers préfèrent les vases en grès. Ceux-ci peuvent être chauffés directement, tandis que les vases de plomb doivent toujours l'être au bain-marie ou à la vapeur. Ces vases doivent être d'une seule pièce, le chlore attaquant l'étain des soudures trop rapidement pour qu'elles puissent résister seulement quelques jours. On est dans l'usage de les former d'une espèce de cucurbite à large rebord, fermée par un chapeau qui est serré sur ce rebord par de forts écrous. Le chapeau porte les tubulures nécessaires. (Pl. 6, fig. 2.)

Tous les tubes employés dans ces appareils doivent avoir de un pouce à dix-huit lignes de diamètre, afin qu'en hiver ils ne risquent pas d'être engorgés par l'hydrate de chlore qui s'y dépose.

Il faut toujours avoir soin de disposer quelques appareils de rechange, un sur deux par exemple, afin que s'il survient quelque accident, on puisse remplacer de suite l'appareil hors de service ; la marche de

l'atelier se trouve ainsi assurée. Cette précaution, on le conçoit, devient surtout nécessaire quand on emploie des vaisseaux de grès.

49. Il nous reste à indiquer le dosage des divers mélanges. Le premier point à déterminer consiste à reconnaître le degré de pureté du peroxide de manganèse que l'on veut employer, et nous ne pouvons mieux faire que de rappeler ici les principes posés par M. Gay-Lussac.

« Celui qu'on trouve dans le commerce est d'une pureté très-variable, et il importe, par conséquent, de la connaître. M. Berthier a fait l'analyse de plusieurs espèces d'oxide de manganèse. (*Ann. de chim. et de phys.*, T. 20, p. 344.) Comme c'est la quantité de chlore qu'elles peuvent fournir qui doit fixer leur valeur, nous avons, d'après ce principe, formé le tableau suivant :

	k.
I. Kil. de manganèse pur fournit. . .	0,7964 de chlore.
Crettnich, près Saarbruk.	0,7525
Calveron (Aude) sans calcaire. . . .	0,7658
Calveron avec calcaire.	0,5754
Périgueux (Dordogne).	0,5179
Romanèche (Saône-et-Loire).	0,4692, à 0,5155
Laveline (Vosges)	0,4648
Pesillo (Piémont) noir sans calcaire. .	0,4426
Pesillo noir avec calcaire.	0,5320
Saint Marcel (Piémont).	0,2789 à 5098

« Ces résultats font connaître approximativement la valeur de ces diverses espèces de manganèse ; mais pour déterminer celle d'un manganèse quelconque il sera nécessaire d'en faire l'essai, et on y parviendra facilement de la manière suivante :

Le peroxide de manganèse pur est formé de :

Manganèse.	5 gr. 5578
Oxygène.	2, 0000
	5, 5578

« Ce qui peut produire 4g.4265 de chlore, ou 1lit.5965 à la température de 0°, et sous la pression de 0m.76° ; par conséquent 3g.,980 produiraient 1lit. de chlore, et 1kil. en produirait 251lit. 23.

« On prendra donc 3g.980 de l'oxide de manganèse qu'on voudra essayer, on les traitera à une douce chaleur par l'acide hydrochlorique, et on recevra le chlore qui se dégagera dans un peu moins d'un litre de lait de chaux ; vers la fin de l'opération on fera bouillir l'acide hydrochlorique pour faire passer le chlore des vaisseaux dans le lait de chaux, et on complétera le volume d'un litre en ajoutant au chlorure de chaux une quantité d'eau convenable. Le titre de ce chlorure donnera exactement celui de l'oxide de manganèse. Nous exposerons les principes de ces sortes d'essais en étudiant le chlorure de chaux.

« La valeur d'un oxide de manganèse ne dépend pas seulement de la quantité de chlore qu'il peut donner, elle dépend aussi de celle

d'acide hydrochlorique qu'il faut employer pour produire le chlore. Mais l'opération est délicate, et le bas prix de l'acide hydrochlorique peut dispenser de la faire. Nous ferons remarquer seulement que le peroxide de manganèse contient souvent du carbonate de chaux, de la baryte et du fer, qui saturent en pure perte une portion d'acide hydrochlorique, et que le manganèse n'étant pas toujours à l'état de peroxide, la quantité d'acide hydrochlorique qu'il exige n'est plus proportionnelle à celle du chlore obtenu.

50. Ces données sont surtout utiles pour l'appréciation du peroxide de manganèse qu'on veut acheter, car pour la préparation du chlore on peut se diriger par des observations très-simples, indépendantes de la pureté de l'oxide.

Lorsqu'on emploie le peroxide de manganèse et l'acide hydrochlorique, on introduit dans les bonbonnes 30 ou 40 kil. d'acide hydrochlorique, et 10 ou 12 kil. de peroxide de manganèse de Romanèche, qu'on mesure dans des cartouches pour plus de facilité. Dans cette opération il faut toujours employer un excès de peroxide de manganèse, qu'on sépare ensuite du résidu par décantation. Ce peroxide lavé pour le dépouiller de chlorure, peut servir de nouveau. Dans beaucoup de fabriques on tire parti du protochlorure de manganèse, ce sel étant d'un emploi très-utile dans l'impression des toiles; mais il en est aussi beaucoup où on le jette. Pour en tirer parti, il faudrait ajouter au résidu de cette première distillation une dose de peroxide de manganèse semblable à la première, 8 ou 10 kil. d'acide sulfurique concentré, autant d'eau, et recommencer l'opération. On retirerait ainsi, une quantité de chlore égale à celle obtenue d'abord.

Bien entendu qu'on pourrait mettre l'acide sulfurique dès le commencement, et composer par conséquent la charge de 10 ou 12 kil. manganèse, 4 ou 5 kil. acide sulfurique, autant d'eau, et 15 ou 20 kil. acide hydrochlorique.

Enfin, dans le cas où l'éloignement des fabriques d'acide hydrochlorique engagerait à faire usage de sel marin, on prendrait 10 ou 12 kil. peroxide de manganèse, 12 ou 15 kil. sel marin, 20 ou 24 kil. acide sulfurique concentré et autant d'eau.

Avec ces doses, et en faisant usage de manganèse de Romanèche, chaque bonbonne doit fournir quatre mètres cubes de gaz ; et six opérations qu'on peut faire aisément en un jour, suffisent pour saturer de chlore un cuvier d'eau qui aurait les dimensions indiquées plus haut.

51. *Usages.* Le chlore à l'état de gaz, de dissolution ou de chlorure de chaux, qui agit comme le chlore libre, s'emploie aujourd'hui en quantités énormes. Tout le monde connaît l'application heureuse que Berthollet en a faite au blanchiment des fils et des tissus de coton, de chanvre ou de lin. On l'emploie aussi dans quelques fabriques de papier pour blanchir les chiffons en pâte ; on en fait également usage

pour blanchir les vieilles estampes, restaurer les livres dégradés, effacer les taches d'encre, etc. ; enfin on s'en sert avec un avantage immense pour désinfecter l'air ou les matières en putréfaction. On conçoit que le mode d'application doit varier, suivant les circonstances, aussi trouvera-t-on chacun de ces usages développé en son lieu. Nous serions obligés à trop de détails pour les placer ici.

Toutes ces applications du chlore sont fondées sur l'action énergique que ce corps exerce sur les matières organiques. Il transforme en général les matières colorantes en une substance jaune ou brune, soluble dans l'eau et les alcalis, et d'une couleur ordinairement très-faible comparativement à celle des matières qui l'ont fournie. On ne connaît pas les produits de son action sur les miasmes. Il est présumable, que dans tous ces cas, il agit en passant à l'état d'acide hydrochlorique; c'est du moins ce qui arrive avec les matières colorantes et avec quelques matières putrides, sur lesquelles on a pu étudier son action. C'est donc en s'emparant de l'hydrogène des divers composés organiques ainsi altérés, qu'il les rend presque incolores dans un cas, et qu'il leur ôte leurs propriétés nuisibles dans l'autre. Il est bien à souhaiter qu'on examine avec quelque soin ces diverses réactions dans tous leurs détails.

ACIDE HYDROCHLORIQUE.

52. *Propriétés.* A la température et à la pression ordinaires cet acide est toujours gazeux; il est incolore. Répandu dans l'air humide, il y produit d'épaisses vapeurs blanches, dues à son action sur la vapeur d'eau. Il éteint subitement les corps en combustion; il rougit fortement la teinture de tournesol. Sa densité est de 1,247, son pouvoir réfringent de 2,625; son odeur très-piquante est si forte qu'on ne peut en respirer sans danger, même de petites quantités. A la pression ordinaire, il peut être soumis à un froid de 50° au dessous de 0° sans changer d'état; cependant M. Faraday est parvenu à le liquéfier en le comprimant fortement (1). Une série d'étincelles électriques le décompose en hydrogène et chlore, et cependant un mélange de chlore et d'hydrogène détonne sous l'influence d'une étincelle électrique. On voit qu'un tel mélange, s'il était délayé d'acide hydrochlorique gazeux, cesserait d'être détonnant par l'étincelle.

Sans action sur les corps non métalliques, l'acide hydrochlorique n'agit pas non plus sur les métaux des trois dernières sections. Il n'en est pas de même avec ceux de la seconde et de la troisième; ils le ramènent toujours à l'aide d'une température plus ou moins élevée à l'état d'hydrogène, en passant eux-mêmes à celui de chlorure métallique.

(1) Ann. de Ch. et de Ph., T. 24, p. 396.

53. *Composition*. L'acide hydrochlorique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation. On peut le prouver de plusieurs manières :

1° En combinant directement le chlore et l'hydrogène sous l'influence de la lumière diffuse. Pour faire cette expérience avec précision, on choisit un flacon et un ballon égaux en capacité, et on ajuste le col du ballon de telle sorte qu'il entre à frottement dans celui du flacon. On remplit le premier d'hydrogène sec et le dernier de chlore également sec; puis on ajuste les deux vases, on lute la jointure et on abandonne l'appareil à la lumière diffuse pendant deux ou trois jours. Les gaz se retrouvent presque entièrement combinés, et pour terminer l'expérience, il suffit d'exposer l'appareil, pendant quelques instants, à la lumière directe du soleil. Il n'y a pas d'explosion à craindre, si les gaz sont déjà presque entièrement décolorés. On ouvre enfin l'appareil et on le trouve plein d'acide hydrochlorique pur.

2° En décomposant l'acide hydrochlorique gazeux, au moyen du potassium, dans une cloche courbe, sur le mercure. Pour cent parties de gaz décomposé, on retrouve précisément cinquante parties d'hydrogène.

3° En considérant que la demi-densité du chlore 1,235 ajoutée à la demi-densité de l'hydrogène 0,0344, donne un total de 1,2694, nombre bien peu différent de 1,2474, densité du gaz hydrochlorique trouvée par MM. Biot et Arago.

La composition de l'acide hydrochlorique est donc

1 at. Chlore	221.32	ou bien 97,26
1 at. hydrog.	6.244	2,74
2 at. acide hydrochlor.	227,564	100

54. *Action de l'eau*. A la température de 20° c., et sous la pression de 0,76 l'eau dissout 464 fois son volume de gaz hydrochlorique, ou bien les trois quarts de son poids. Aussi s'élance-t-elle dans un vase plein de ce gaz avec la même rapidité que dans le vide. La secousse est assez forte pour que le vase soit souvent brisé, et cette expérience ne doit être faite qu'avec précaution. On y procède en remplissant successivement deux ou trois fois de ce gaz, une éprouvette sur le mercure, afin d'emporter tout l'air qui pourrait y être resté adhérent. On place cette éprouvette sur une soucoupe contenant un peu de mercure, on transporte le tout dans une terrine remplie d'eau, et on maintient la soucoupe fixe d'une main, tandis que de l'autre, qui doit être enveloppée d'un gant ou d'un linge, on enlève brusquement l'éprouvette au dessus du mercure. L'œil ne peut suivre le mouvement de l'eau tant il est rapide.

La glace même, mise en contact avec ce gaz, fond rapidement et l'absorbe.

L'eau saturée d'acide hydrochlorique acquiert une densité de 1,21.

La table suivante exprime le rapport entre la densité de l'acide hydrochlorique et les quantités d'acide réel qu'il renferme, d'après les expériences de M. Edm. Davy. Les proportions d'acide réel sont rapportées à 100 parties d'acide liquide à la température de 7°,22 et sous la pression de 0m,76.

Densité.	Quantité d'acide.	Densité.	Quantité d'acide.	Densité.	Quantité d'acide.
1.21	42.43	1.14	28.28	1.07	14.14
1.20	40.80	1.13	26.26	1.06	12.12
1.19	38.38	1.12	24.24	1.05	10.10
1.18	36.36	1.11	22.22	1.04	8.08
1.17	34.34	1.10	22.20	1.03	6.06
1.16	32.32	1.09	18.18	1.02	4.04
1.15	30.30	1.08	16.16	1.01	2.02

La dissolution aqueuse d'acide hydrochlorique est connue sous les noms d'*acide muriatique*, *acide marin*, *esprit de sel* ; noms qui tirent tous leur origine de celui du sel marin, qui sert à préparer ce gaz.

L'acide hydrochlorique liquide et concentré doit être blanc, très-acide et même caustique, d'une odeur piquante insupportable ; mis en contact avec l'air, il doit y répandre des vapeurs blanches, épaisses et piquantes, dues à la condensation de la vapeur aqueuse par le gaz hydrochlorique qui s'échappe de la dissolution. Cette propriété cesse, lorsque l'acide est étendu d'eau ; la tension du gaz étant alors presque entièrement détruite par l'action de l'eau.

Chauffé, l'acide hydrochlorique entre aisément en ébullition et perd une grande quantité de gaz ; mais à une certaine époque ce dégagement s'arrête et le résidu qui est encore très-acide distille facilement. On peut donc, pour les analyses, se procurer ainsi de l'acide hydrochlorique pur. Il suffit de prendre l'acide du commerce, qui est à très-bas prix, et de le distiller dans une cornue munie d'un récipient tubulé (*pl. 3 fig. 6.*), auquel on adapte un tube qui dirige l'excès de gaz dans la cheminée. Il faut seulement, pour perdre moins de gaz, placer un peu d'eau distillée dans le récipient et choisir une cornue dont le bec soit assez long pour qu'il vienne plonger dans l'eau. Bien entendu, que la cornue doit être tubulée et munie d'un tube de sûreté qui empêche l'absorption d'avoir lieu.

L'acide hydrochlorique liquide se comporte avec les corps simples de la même manière que l'acide gazeux. Ainsi il est sans action sur les corps non métalliques, sur les métaux des trois dernières sections, et il dissout au contraire ceux de la seconde et de la troisième en donnant lieu à un dégagement de gaz hydrogène et à la formation d'un chlorure métallique.

55. *Préparation.* On se procure l'acide hydrochlorique en traitant le sel marin ou chlorure de sodium par l'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate de soude et de l'acide hydrochlorique qui se dégage. L'eau de l'acide sulfurique est décomposée, son hydrogène se combine avec le chlore et son oxigène oxide le sodium. Voici l'expression exacte du phénomène.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 chlorure de sodium	733,56	1 sulfate de soude	892,08
1 acide sulfurique sec	501,16	4 acide hydroch.	455,12
2 eau.	112,48		

En petit, rien de plus aisé que cette préparation. On prend du sel marin qui ait éprouvé la fusion ignée, afin de l'avoir en fragments plus volumineux et plus compactes. On place cette matière dans une fiole ou dans un matras, auquel est adapté un tube recourbé propre à recueillir les gaz (pl. 4, fig. 15) ; on verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré, et déjà, à la température ordinaire, le dégagement de gaz s'effectue. Il est pourtant nécessaire au bout de quelques instants d'élever la température de l'appareil, pour faciliter la réaction ; mais il suffit de deux ou trois charbons incandescents, pour cela, tant cette décomposition est aisée. Ce n'est que vers la fin de l'opération qu'on a besoin d'élever davantage la température, surtout si on n'a pas employé un excès d'acide sulfurique.

Nous avons recommandé l'emploi du sel marin fondu ; en effet, si on faisait usage du sel ordinaire en poudre ou en menus cristaux, la réaction serait tellement rapide et tumultueuse que le mélange sortirait presque en entier du vase et viendrait obstruer les tubes.

Le gaz hydrochlorique se recueille sur le mercure, et on peut le considérer comme pur, dès qu'il est absorbé complétement par l'eau. Si l'on voulait se procurer de grandes quantités d'acide hydrochlorique gazeux on pourrait s'y prendre autrement et faire usage du sel marin ordinaire. Pour cela on introduirait ce sel dans un matras (pl. 4 fig. 2), et on adapterait au col de celui-ci un bouchon percé de deux trous qui serviraient à supporter un tube recourbé pour la récolte du gaz, et un entonnoir en S pour l'introduction de l'acide. Par ce moyen on pourrait à volonté modérer le dégagement en diminuant ou augmentant la quantité d'acide. On chaufferait d'ailleurs l'appareil peu à peu, jusqu'à ce que le sel marin fût complétement décomposé.

56. C'est ce dernier appareil qu'on a coutume d'employer pour la préparation de l'acide hydrochlorique liquide. Dans ce cas on prend des poids égaux de sel marin et d'acide sulfurique. On étend l'acide d'un tiers de son poids d'eau et on opère à la manière ordinaire, c'est-à-dire que le sel étant placé dans le matras, on verse l'acide peu à peu au moyen de l'entonnoir en S ; on modifie seulement l'appareil de manière à forcer le gaz à traverser plusieurs vases contenant l'eau

qui est destinée à le condenser (pl. 4, fig. 2). Ces vases doivent être des flacons de Woulf munis de leurs tubes de sûreté, et doivent contenir au plus les deux tiers de leur volume d'eau. Les tubes qui conduisent le gaz dans ce liquide doivent plonger au plus de quelques millimètres, afin d'éviter une pression plus forte qui serait inutile. En effet, à mesure que l'eau se sature de gaz acide hydrochlorique, elle devient plus lourde, tombe au fond du flacon, et c'est l'eau pure qui vient sans cesse se présenter à l'orifice du tube. Le gaz n'échappe donc à la condensation que lorsque tout le liquide en est saturé. La température s'élève beaucoup pendant la dissolution; il faut donc avoir soin de plonger dans de l'eau froide les flacons et de la renouveler à mesure qu'elle s'échauffe. Enfin l'eau en se saturant augmente de volume, ce qui explique la nécessité de ne pas remplir les flacons d'eau en commençant l'expérience.

Un kilogramme de sel marin fondu suffit pour saturer sept cents grammes d'eau à la température de 15 ou 20°.

57. Tous ces procédés étant bien compris, il sera facile de saisir les modifications qu'ils doivent éprouver pour devenir applicables à la fabrication en grand.

Cette fabrication n'a vraiment commencé qu'à l'époque où on s'est occupé de celle de la soude artificielle. La nécessité de se procurer de grandes masses de sulfate de soude pour le convertir en soude factice, rend inévitable la formation de quantités énormes d'acide hydrochlorique. Les premiers essais pour la condensation de cet acide furent faits dans les ateliers de M. Payen; on opérait la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique à 55° dans de vastes chaudières en plomb, couvertes de nappes de plomb et lutées. Le gaz acide qui s'en dégageait était forcé de circuler dans un conduit en briques glaisées, de 600 mètres de développement en longueur. Il y était condensé par une couche d'eau de quelques millimètres, qui coulait lentement en sens inverse du gaz, et avec une pente de 5 millimètres par mètre; par cette disposition l'acide hydrochlorique arrivait aussi concentré que possible et assez pur à l'extrémité de ce conduit la plus rapprochée de l'appareil, tandis que vers l'extrémité opposée l'eau de condensation diminuant graduellement de densité, finissait par être presque pure. Cet appareil était donc assez parfait; mais la décomposition du sel marin ne pouvant se terminer dans des chaudières de plomb, on était forcé de retirer le mélange encore liquide et d'achever la réaction dans un four à réverbère; on perdait ainsi la moitié de l'acide hydrochlorique, et d'ailleurs la grande quantité de gaz qui se dégageait, pendant ce transport, suffoquait les ouvriers, au point de leur causer souvent des crachements de sang.

Lorsque l'usage de la soude artificielle se fut établi, sa consommation devint si forte que l'acide hydrochlorique dégagé et recueilli ne trouvait plus d'emploi. Alors on préféra opérer la réaction sans condenser les gaz; mais dans ce cas les quantités énormes qu'on en verse

dans l'atmosphère deviennent très-nuisibles à la végétation, même à de grandes distances des fabriques, lorsque la fumée qui entraîne le gaz se trouve rabattue vers le sol par les vents ou condensée par les brouillards. Pour parer à cet inconvénient, on força les gaz à circuler dans de vastes souterrains, où ils étaient condensés par des courants d'eau. Plus tard l'emploi de l'acide hydrochlorique s'étant lui-même répandu, il devint utile de le recueillir, et on en chercha les moyens.

La méthode de M. Payen, très-bonne pour la condensation, mais très-imparfaite pour la production du gaz, peut offrir quelques avantages cependant, lorsqu'on veut tirer parti de la chaleur perdue dans les fours à soude pour chauffer le mélange d'acide sulfurique et de sel marin, ainsi qu'on le fait dans l'appareil dit *des bastrinques*.

Les inconvénients de ce procédé sont tels, néanmoins, qu'il ne pouvait être longtemps employé et qu'il fut abandonné bientôt pour d'autres, parmi lesquels on distingue deux espèces d'appareils, *celui des chaudières* et *celui des cylindres*

Les appareils à chaudières et à cylindres ne diffèrent de celui que nous venons de rappeler qu'en ce que la caisse en plomb s'y trouve remplacée par des chaudières ou des tuyaux de fonte dans lesquels s'opère la réaction.

Donnons une idée de ces divers appareils. Dans celui des bastrinques, on utilise la chaleur des fours à soude; à cet effet, on dispose à la suite du four à soude un bassin en plomb de deux mètres de longueur sur $1^m.66$ de largeur et $0^m,55$ de profondeur. Ce bassin est recouvert de plaques en fonte, et il est encaissé dans la maçonnerie de telle manière que ces plaques sont au niveau du passage de la flamme du four à réverbère, et que la voûte de ce four prolongée forme une autre voûte au dessus du bassin, de sorte que la flamme vient courir directement au dessus des plaques; elle est ensuite forcée de revenir sur elle-même en passant par-dessous ce bassin, où elle se divise pour entrer dans deux galeries qui sont dirigées le long de ses côtés; elle arrive ensuite dans la cheminée.

Le bassin est donc exposé de toutes parts à l'action du courant d'air chaud. On y introduit le sel marin au moyen d'une porte; on en met ordinairement 1200 kilogrammes. On y verse ensuite de l'acide sulfurique non concentré à 54° au moyen d'un tube ajusté en haut du bassin On en met 1320 kilogrammes.

Comme l'acide se dégage mêlé de vapeur d'eau, il suffit de lui faire traverser des tuyaux de grès refroidis pour qu'il se condense.

Mais le même inconvénient déjà signalé se présente ici. La chaudière étant construite en plomb, on ne peut élever assez la température pour que la décomposition soit bien achevée; et d'ailleurs il est indispensable que le résidu soit liquide, car pour le retirer on gâterait au bout de peu de temps la chaudière. Il en résulte qu'au moment de l'extraction du résidu le gaz hydrochlorique se dégage

encore en abondance et rend cette partie de l'opération fort incommode pour les ouvriers. D'ailleurs la décomposition est imparfaite, la condensation l'est également, et l'on perd le tiers de l'acide, quelque soin qu'on prenne.

Nous nous arrêterons peu sur l'appareil à chaudières. Dans tous les arts du même genre que celui-ci, les chaudières ont fait place aux cylindres dans les usines bien dirigées. En effet, dans ces sortes d'appareils, ou bien on établit une pression, auquel cas il faut des ajutages simples et faciles à luter ou bien on n'en établit pas, et alors il y a des pertes très-grandes. Le choix entre les chaudières et les cylindres est décidé par cette seule considération; car on va voir que les cylindres sont bien plus aisés à fermer que les chaudières, et bien moins incommodes pour les ouvriers.

Les chaudières sont en fonte; elles ont un rebord sur lequel s'applique un couvercle en plomb qui est fixé par des boulons et qui porte les tubes destinés à conduire le gaz et à verser l'acide sulfurique concentré. Il faut donc à chaque opération déranger les tubes, et les ouvriers placés immédiatement au dessus de la chaudière reçoivent tout le gaz qui se dégage encore.

Je ne puis que partager l'opinion de M. Payen, auteur d'un excellent article sur la fabrication de cet acide (*Dict. techn.*), et je regarde tous ces procédés comme très-inférieurs à celui des cylindres.

Dans celui-ci, en effet, les cylindres sont horizontaux. A l'une de leurs extrémités est fixé le tube qui sert à conduire le gaz; à l'autre se trouve un fond mobile qu'on enlève pour introduire le sel, de façon que l'introduction des matières et la décharge des résidus se font sans embarras et sans qu'on ait besoin de toucher aux luts des tubes de l'appareil condensateur. (*pl.* 7, *fig.* 1 *et* 2.)

On donne aux cylindres 1m,66 de longueur, 0m,5 de diamètre et 0,05 d'épaisseur. Il faut donner à leur choix beaucoup d'attention, car les inégalités d'épaisseur ou les défauts de coulage les mettent promptement hors de service.

Ces cylindres sont fermés à leurs bouts par des disques en fonte de 5 centim. d'épaisseur, entrant et s'appuyant sur une petite retraite circulaire. Ces disques sont munis d'une poignée extérieure en fonte de même coulée, et d'un petit bout de tuyau incliné de dehors en dedans. Ce tuyau doit être tourné en haut lorsque l'appareil est monté, car il sert pour introduire l'acide d'un côté, et de l'autre pour adapter le tube de verre ou de grès qui conduit le gaz au condensateur. La pente de ces ajutages facilite l'introduction de l'acide sulfurique et met obstacle à sa sortie, de façon qu'il en passe moins dans les récipients pendant la distillation. Les cylindres sont placés deux à deux dans des fourneaux distincts; mais ces fourneaux sont réunis, au nombre de dix, en un seul massif, et n'ont qu'une seule cheminée. La seule observation importante que présente leur construction, c'est

qu'il faut disposer tout de façon que les cylindres soient immédiatement au contact de la flamme dans toute leur surface, afin que les dilatations soient bien uniformes, et la température également élevée sur tous les points. La conduite du feu est d'ailleurs très-simple : on fait un feu vif en commençant, afin d'élever la température du mélange. Dès que la distillation est bien en train, on le diminue, et lorsqu'elle tire à sa fin on l'augmente, afin d'achever la réaction.

On met dans chaque cylindre 80 kilogr. de sel marin, et après avoir luté l'obturateur, on y introduit 64 kilog. d'acide sulfurique à 66°, ou mieux 67 kilog. d'acide à 64°, qui est moins cher et plus propre à la décomposition du sel marin.

58. De tous les appareils de condensation que je connais, celui qui est décrit par M. Payen me paraît le meilleur. Je vais en emprunter la description à cet habile chimiste.

« Le premier cylindre communique par un tube recourbé avec une bonbonne à deux tubulures, dont la deuxième tubulure envoie par un tube aussi recourbé le gaz non condensé dans une autre bonbonne. Cette deuxième bonbonne reçoit aussi le gaz dégagé du deuxième cylindre et envoie, par une troisième tubulure et un tube recourbé, le gaz non condensé de ces deux premières dans une troisième, qui reçoit semblablement le gaz dégagé du troisième cylindre, et ainsi de suite jusqu'à la dernière bonbonne, qui, recevant le gaz échappé à toutes les autres, plus celui qui se dégage du dernier cylindre, envoie tout le gaz qu'elle ne condense pas dans une deuxième rangée du même nombre de bonbonnes (une vingtaine), où il passe successivement de l'une à l'autre jusqu'à entière condensation.

« Il est utile que la première rangée de bouteilles soit entièrement plongée dans de l'eau, qui se renouvelle lentement en entrant par la partie inférieure du bassin qui la contient à l'extrémité où se trouve la dernière bonbonne, et sort échauffée à l'autre extrémité par la partie supérieure dudit réservoir. C'est dans la deuxième rangée de bonbonnes que se recueille l'acide hydrochlorique le plus pur; celui condensé dans la première contient toujours un peu d'acide sulfurique, et quelquefois du sulfate de soude et du chlorure de fer. Toutes ces bouteilles doivent contenir moitié de leur capacité d'eau pure, qui absorbera $\frac{2}{3}$ de son poids de gaz acide hydrochlorique.

» Cet appareil de condensation est peu connu, quoique bien préférable à la plupart de ceux que l'on remarque communément dans les fabriques, et il n'est ni plus dispendieux ni plus difficile à monter; il donne d'ailleurs plus d'acide et de l'acide plus pur. On obtient de 100 parties de sel marin, 150 d'acide hydrochlorique à 23 degrés Beaumé, ou 1,190 de pesanteur spécifique. Ce qui fait à peu près 39 d'acide réel. Or, le sel marin livré aux fabricants ne représente, à cause de l'eau et des matières étrangères qu'il contient, que $\frac{95}{100}$ de sel pur, qui équivalent à 45 p. o/o d'acide réel : comme on en obtient 39, il n'est guère possible en grand d'en approcher davantage. »

Le sulfate de soude qui reste lorsque l'opération est terminée, est appliqué, soit à la fabrication de la soude artificielle, soit à celle du verre. Dans l'un et l'autre cas, il importe qu'il soit le mieux possible purgé de sel marin ; et lorsqu'on le destine aux verreries, il importe en outre qu'il soit bien exempt d'un excès d'acide. Il est probable du moins que c'est à de l'acide sulfurique libre qu'il faut attribuer la destruction rapide des creusets dont se sont plaints quelques verriers depuis que le sulfate de soude est introduit dans cette industrie.

Nous avons dit que l'acide hydrochlorique liquide pur était blanc ; mais il n'en est pas ainsi de celui du commerce ; sa couleur est toujours ambrée, et il la doit ordinairement à du perchlorure de fer qu'il tient en dissolution. Il contient en outre souvent de l'acide sulfurique, dont il faut se méfier quand on l'emploie et que sa présence peut être nuisible.

ACIDE CHLORIQUE.

59. *Préparation.* Nous avons déjà remarqué en passant (44) que le chlore dissous dans l'eau réagissait sur ce liquide sous l'influence solaire; qu'il passait à l'état d'acide hydrochlorique en dégageant une partie de l'oxigène de l'eau et en se combinant lui-même avec le reste de cet oxigène pour donner naissance à un acide oxigéné. Si les principes développés dans notre introduction ont été bien compris, il sera facile de prévoir que la formation de ce dernier acide sera favorisée par la présence d'une base puissante, telle que la potasse ou la soude en dissolution concentrées.

C'est en effet ce qui a lieu, et c'est aussi sur ce principe qu'est fondée la préparation des chlorates et par suite celle de l'acide chlorique. Nous examinerons plus tard en détail la préparation du chlorate de potasse; bornons-nous pour le moment à énoncer le principe sur lequel elle se fonde. Qu'on fasse passer un courant de chlore pur, au travers d'une solution concentrée de potasse, il se produira du chlorure de potassium et du chlorate de potasse, c'est-à-dire que l'oxigène de la potasse, qui s'est transformée en chlorure, produira de l'acide chlorique en se combinant avec une quantité convenable de chlore. Le chlorate de potasse étant moins soluble que le chlorure de potassium, ces deux sels se séparent aisément par la cristallisation.

On transforme le chlorate de potasse en chlorate de baryte, lorsqu'on veut se procurer l'acide chlorique. Il faut ensuite dissoudre le chlorate de baryte dans l'eau, y verser peu à peu de l'acide sulfurique faible, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus troublée ni par cet acide ni par la baryte elle-même, filtrer cette liqueur et l'évaporer doucement, de manière à lui donner une consistance presque oléagineuse. Dans cette préparation l'acide sulfurique précipite la baryte du chlorate, et en sépare l'acide, qui s'unit à l'eau si intimement, qu'il est impossible de le dessécher sans le décomposer.

60. *Propriétés.* L'acide chlorique est toujours liquide, sans odeur, sans couleur ; sa saveur est très-acide. Lorsqu'on y plonge une bande de papier de tournesol, elle rougit d'abord, mais au bout de quelques jours toute la couleur disparaît. D'après l'observation de M. Vauquelin, son action sur la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique est nulle. La lumière ne l'altère pas ; il peut être concentré par une douce chaleur, comme nous l'avons déjà dit. Les acides hydrochlorique, hydro-sulfurique et sulfureux en opèrent la décomposition à la température ordinaire, et donnent lieu, le premier à de l'oxigène et à du chlore, le second à de l'eau et à du soufre et du chlore, et le troisième à du chlore et de l'acide sulfurique. L'acide nitrique est sans action sur lui ; il s'unit avec les bases et produit des sels qui, mêlés avec le charbon, le soufre, détonent vivement par le chlore ou la chaleur. Il ne trouble point la dissolution d'argent, que l'acide hydrochlorique, le chlore et l'oxide de chlore précipitent toujours tout à coup ; il ne précipite même aucune dissolution métallique.

61. *Histoire.* M. Berthollet, à qui est due la découverte des chlorates, avait bien observé que ces sels devaient contenir un acide particulier, mais il ne l'avait point séparé des bases auxquelles il est uni dans ces sortes de composés ; c'est M. Gay-Lussac qui le premier est parvenu à l'isoler, et c'est de son mémoire (*Annales de Chimie*. T. 41, pag. 108) que nous avons tiré presque tout ce que nous en avons dit.

L'acide chlorique n'existe ni libre ni combiné dans la nature.

62. *Composition.* M. Gay-Lussac l'a établie d'après les produits de la décomposition du chlorate de potasse par le feu. (18). Le chlorate perdant à la fois par la chaleur l'oxigène de la potasse et celui de l'acide, tandis que le chlore et le potassium se combinent, on voit que 1 at. de chlorate en donne 6 d'oxigène et 1 de chlorure de potassium. Ce dernier contient 2 at. de chlore et la potasse en contenait 1 d'oxigène. Il reste donc 5 at. oxigène et 2 de chlore pour la composition de l'acide chlorique. C'est-à-dire

2 at. chlore	= 442,64	ou bien	46.97
5 at. oxigène	= 500.00	——	53.03
1 at. ac. chlor.	= 942,64		100,00

63. *Usages.* L'acide chlorique est sans usage à l'état de pureté ; mais combiné avec la potasse, il donne naissance à un sel très-employé, et qui doit toutes ses propriétés à l'acide qu'il renferme.

ACIDE PERCHLORIQUE ET OXIDE DE CHLORE.

64. Nous nous bornerons à signaler ces combinaisons. Leur existence doit être connue des manufacturiers, qui sont appelés à manier le chlorate de potasse ; car dans beaucoup de cas leur production subite et leurs propriétés singulières donnent au chlorate de potasse des applications utiles.

On distingue deux oxides de chlore. Néanmoins il est possible qu'il n'en existe qu'un. Comme il est très-difficile de les obtenir purs et de les manier, on n'a pu jusqu'à présent dissiper les doutes qui restent sur ce point. Toutefois j'envisagerai le sujet comme s'il n'en existait véritablement qu'un, et j'en développerai les motifs.

La formation de celui que je regarde comme le seul admissible est essentiellement liée avec celle de l'acide perchlorique. Cet oxide fut découvert par M. Davy, et l'acide perchlorique par le comte Stadion. Ils se produisent ensemble toutes les fois qu'on traite le chlorate de potasse par l'acide sulfurique concentré ou peu affaibli. Mais c'est une expérience difficile à exécuter, car l'oxide de chlore est un gaz qui détone si aisément par la chaleur que celle qui provient de la réaction de l'acide sulfurique concentré snr le chlorate suffit pour effectuer sa détonation. On s'en assure aisément en plaçant quelques grains de chlorate de potasse sur une brique et versant par-dessus quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. A l'instant même un gaz verdâtre s'en dégage, c'est l'oxide de chlore, et bientôt de petites détonations se font entendre, en même temps que le mélange est projeté çà et là avec d'autant plus de violence, qu'on a opéré sur des masses plus considérables.

Pour diminuer, le plus possible, le danger qui accompagne cette opération, il faut employer de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, prendre le chlorate en poudre et en former une pâte en le broyant avec cet acide ; qu'on a laissé refroidir. On introduit cette pâte dans un tube d'uu pouce de diamètre sur six de longueur, à l'orifice duquel on adapte un bouchon portant un petit tube recourbé, de deux millimètres de diamètre. On a soin que la pâte remplisse le grand tube presque jusqu'au bouchon. Ces précautions ont pour objet de réduire l'espace vide à un point tel, que le gaz qui peut s'y rassembler ne puisse jamais donner lieu à une détonation violente. Le grand tube doit être disposé à peu près verticalement et plongé dans un vase rempli d'eau, le petit doit se rendre dans la cuve à mercure si on veut recueillir le gaz, ou dans un vase contenant de l'eau si on veut le perdre. Ces dispositions faites, on chauffe l'eau dans laquelle plonge le grand tube, et bientôt le gaz oxide de chlore se dégage et vient se rendre dans les éprouvettes. Lorsqu'il ne s'en forme plus on trouve dans le tube une masse saline formée de sulfate, de chlorate de perchlorate de potasse.

Le gaz oxide de chlore contient un demi-volume de chlore et un volume d'oxigène condensés en un seul.

L'acide perchlorique est formé de deux volumes de chlore et de sept volumes d'oxigène.

L'acide chlorique étant composé lui-même de deux volumes de chlore et de cinq volumes d'oxigène, il est évident que sous l'influence de l'acide sulfurique le partage s'opère de la manière suivante :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
5 chlorate de potasse	4591,65	8 oxide de chlore	1685,28
2 acide sulfurique sec	1002,52	1 perchl. de potasse	1730,55
		2 sulfate de potasse	2178,14

Quelques mots sur ces deux nouveaux corps nous feront suffisamment connaître ce qu'on sait de leurs propriétés.

65. L'oxide de chlore est gazeux à la pression ordinaire, il se liquéfie sous une pression plus forte. Sa couleur est verdâtre; sa densité doit être égale à celle de l'oxigène, plus la demi-densité du chlore, c'est-à-dire 2,315. Son odeur est aromatique et ne ressemble en rien à celle du chlore. Il détruit la teinture de tournesol, sans la rougir préalablement. A 100° il détone tout à coup et se transforme en chlore et oxigène. Le contact du phosphore le fait détoner subitement. Il se produit sans doute de l'acide phosphorique et du chlorure de phosphore. La plupart des autres corps n'agissent sur lui qu'à une température élevée, et les produits sont tous faciles à prévoir. L'iode seul offre des résultats particuliers, que nous exposerons bientôt.

L'eau absorbe rapidement ce gaz, prend une teinte jaune, une saveur astringente et corrossive très-désagréables.

66. La préparation de l'acide perchlorique est fort simple : on prend le résidu salin de l'opération précédente, ou plutôt le résidu d'une opération semblable faite dans une capsule, afin de pouvoir opérer plus en grand, sans danger et en perdant le gaz qui se dégage. Ce résidu contient, avons-nous dit, du sulfate de potasse, du chlorate et du perchlorate de la même base. On peut détruire presque tout le chlorate en y ajoutant un peu d'acide sulfurique affaibli, remuant bien le mélange et le maintenant à 90° pendant quelques instants. La masse restante est très-acide, et comme le sulfate acide de potasse est bien plus soluble que le perchlorate, il suffit de la délayer dans l'eau, de jeter le tout sur un filtre et de laver jusqu'à ce que les lavages n'agissent plus sur le papier de tournesol; le perchlorate reste presque tout entier sur le filtre. En effet 100 parties de chlorate de potasse doivent en fournir 57 environ, et on en retire au moins 28. La perte n'est pas grande si on tient compte des nombreux lavages qu'il a fallu exécuter.

Rien de plus aisé que d'extraire l'acide du perchlorate de potasse. Pour cela on en mêle une partie avec demi-partie d'un acide sulfurique étendu du tiers de son poids d'eau. On place ce mélange dans une cornue de verre, et on distille en élevant la température jusqu'à 140° c. L'acide perchlorique se dégage sous forme de vapeurs blanches, qui se condensent en un liquide incolore dans le ballon adapté à la cornue; mais cet acide n'est point pur, il contient de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique. Pour les séparer on traite la liqueur par la barite et l'oxide d'argent en quantités convenables pour s'em-

parer de ces deux acides. Il serait plus simple de séparer l'acide hydrochlorique au moyen du sulfate d'argent, qui formerait un chlorure insoluble et dont l'acide se joindrait à l'acide sulfurique déjà existant dans le liquide. Quant à ce dernier, on s'en emparerait au moyen du carbonate ou de l'oxide de plomb en léger excès. Il se formerait du sulfate de plomb insoluble, et la liqueur filtrée serait un mélange de perchlorate de plomb et d'acide perchlorique. On en séparerait l'oxide de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, qui donnerait naissance à de l'eau et à du sulfure de plomb insoluble. Une nouvelle filtration fournirait l'acide pur. Pour le concentrer on le placerait dans le vide, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

67. Cet acide est sans couleur, sans odeur; il rougit le tournesol sans en détruire la couleur. Chose singulière, il est bien plus stable que l'acide chlorique. En effet, la chaleur décompose ce dernier, tandis que le premier se laisse distiller sans difficulté. Les acides hydrochlorique, sulfureux, hydrosulfurique, qui détruisent tout à coup l'acide chlorique, sont sans action sur l'acide perchlorique. Les sels d'argent n'éprouvent de sa part aucune altération, en quoi il ressemble à l'acide chlorique. Nous avons vu que le chlore, l'acide hydrochlorique et l'oxide de chlore lui-même, troublent tout à coup ces dissolutions. Enfin le perchlorate de potasse, le seul sel de ce genre qui ait été étudié, diffère beaucoup du chlorate de potasse, en ce qu'il détone difficilement et faiblement avec des matières qui produisent avec ce dernier des détonations terribles.

On a fait l'analyse de cet acide en décomposant le perchlorate de potasse par le feu, de la même manière que celle du chlorate. Il se produit aussi du chlorure de potassium et de l'oxigène.

68. Beaucoup de chimistes admettent qu'on peut se procurer un autre oxide de chlore en traitant le chlorate de potasse par l'acide hydrochlorique. L'appareil se dispose comme le précédent; l'opération se conduit de même, seulement on remplace l'acide sulfurique par de l'acide hydrochlorique d'une densité de 1,10 environ. Il se dégage un gaz analogue à celui que nous venons d'examiner, mais qui me paraît un mélange de chlore et d'oxide de chlore.

En effet, mis en contact avec l'eau, une partie se dissout et il reste du chlore. La dissolution offre toutes les propriétés de celle qu'on obtient avec l'oxide de chlore lui-même. Ce gaz décomposé donne pour 100 volumes 80 volumes d'oxigène et 40 volumes de chlore. La condensation serait donc de $\frac{1}{6}$ du volume total, ce qui est sans exemple. Ce résultat serait parfaitement représenté par un mélange de 3 volumes de chlore et de 2 volumes d'oxide de chlore. Enfin on peut, en préparant ce gaz, n'avoir que du chlore, il suffit pour cela de faire usage d'un excès d'acide hydrochlorique.

Toutefois comment se fait-il qu'en opérant, comme on le fait, sur le mercure, tout le chlore libre ne soit pas absorbé par ce métal? Le danger qui accompagne ces expériences explique l'incertitude qu'elles

laissent à cet égard. Il est essentiel de noter en effet que les oxides de chlore détonent avec violence, non-seulement par une faible élévation de température, mais encore spontanément, soit lorsqu'on transvase ces gaz, soit pendant qu'on les recueille, soit même, et j'en ai été plusieurs fois témoin, quand ils sont abandonnés à eux-mêmes, et que rien en apparence ne trouble l'équilibre de leurs molécules. Les détonations sont très-fortes, les gaz deviennent lumineux, et les vases, presque toujours brisés, sont lancés au loin avec violence.

CHAPITRE IV.

Brôme. — Acide hydrobrômique. — Acide brômique. — Chlorure de brôme.

69. Le brôme est une substance très-remarquable sous tous les rapports, soit par ses propriétés, soit par les circonstances de sa découverte. Aucun indice n'avait encore signalé son existence, lorsque par des recherches faites avec un soin et une sagacité dignes des plus grands éloges, M. Balard parvint, non-seulement à séparer ce corps des eaux mères des marais salants, mais encore à établir ses caractères d'une manière si complète, qu'il a laissé bien peu à faire aux chimistes qui voudront s'occuper de la même étude. Le brôme prend évidemment place entre le chlore et l'iode, ses propriétés offrent la plus grande analogie avec celles de ces deux corps; et, chose singulière, ces trois matières semblent même liées géologiquement, car on a retrouvé récemment le brôme dans des résidus de sources salées, en exploitation.

Tout ce que nous allons en dire est extrait du mémoire de M. Balard, (*Ann. de ch. et de phys.*, T. 32, p. 337.)

BRÔME.

70. *Propriétés.* Le brôme se présente sous la forme d'un liquide rouge-noirâtre, quand on le regarde en masse et par réflexion; d'un rouge hyacinthe, quand on l'interpose en couche mince, entre la lumière et l'œil. Son odeur très-désagréable rappelle, quoiqu'à un degré bien plus intense, celle des oxides de chlore. Sa saveur est des plus fortes. Il attaque les matières organiques, le bois, le liége, etc., et notamment la peau, qu'il corrode en la colorant fortement en jaune. La teinte qu'il lui communique, moins intense que celle que produit l'iode, disparaît comme elle au bout de quelque temps; et si le contact de cet agent a été d'une certaine durée, la couleur ne disparaît qu'avec les débris de l'épiderme. Il agit avec énergie sur les animaux; une goutte déposée dans le bec d'un oiseau suffit pour lui donner la mort.

La pesanteur spécifique du brôme est de 2,966. Il résiste sans se congéler à une température de — 18° c. d'après M. Balard, tandis que,

suivant M. Sérullas, vers cette température ou à — 20° c. au plus, il se solidifie tout à coup et devient très-cassant. Il se volatilise aisément et cette grande volatilité contraste beaucoup avec sa pesanteur spécifique : il suffit de mettre une goutte de brôme dans un vase quelconque pour que sa capacité soit à l'instant remplie par une vapeur rutilante très-foncée, que l'on confondrait, à cause de sa couleur, avec celle de l'acide nitreux, si elle ne s'en distinguait par une foule de caractères. Il entre en ébullition à une température de 47° c. Une température rouge est sans action sur ce corps. Il est très-mauvais conducteur de l'électricité, pourvu qu'il soit bien sec. Sa vapeur éteint les corps en combustion; mais pourtant les bougies brûlent dans une telle atmosphère, comme dans le chlore, avec une flamme verte à la base et rougeâtre au sommet.

Le brôme est un peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et beaucoup plus dans l'éther. L'acide sulfurique concentré n'en dissout que de très-faibles quantités, et comme il est plus léger que lui, on peut s'en servir pour conserver le brôme dans des vases mal fermés. L'acide surnageant met obstacle à son évaporation. Le brôme attaque lentement l'huile d'olives. Il ne rougit pas la teinture de tournesol, mais il la détruit rapidement à la manière du chlore. De même que ce corps, il décolore aussi la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique.

71. *Préparation.* On peut mettre en usage deux procédés différents : le premier consiste à distiller l'eau mère des salines après l'avoir soumise à l'action du chlore, et à condenser par un mélange refrigérant les vapeurs rutilantes qui se dégagent au moment de l'ébullition. Les eaux mères employées contiennent du brômure de magnésium que le chlore décompose. Il se forme du chlorure de magnésium et le brôme devient libre.

L'on n'obtient par ce procédé, d'une exécution lente, qu'une petite quantité de brôme, et de brôme impur. M. Balard s'est convaincu qu'il se trouvait alors constamment mêlé avec une combinaison ternaire d'hydrogène, de carbone et de brôme, analogue par sa nature et ses propriétés, au chlorocarbure d'hydrogène. Cette dernière circonstance le fit renoncer tout à fait à ce mode d'extraction, surtout lorsqu'il eut trouvé, pour arriver au même but, une méthode d'une exécution plus facile, donnant du brôme plus pur et en plus grande proportion.

Voici le second procédé. Après avoir fait passer à travers l'eau mère des salines un courant de chlore pour mettre le brôme à nu. M. Balard verse à la surface du liquide une certaine quantité d'éther et remplit ainsi entièrement le flacon où la liqueur se trouve renfermée; en agitant ensuite fortement de manière à mêler ces deux liquides, et laissant reposer quelques instants pour favoriser leur séparation, l'éther surnage, coloré en rouge hyacinthe assez beau; tandis que l'eau mère des salines décolorée ne présente plus, au lieu de l'odeur

vive et irritante du brôme, que l'odeur suave de l'éther qu'elle tient en dissolution.

L'éther coloré (véritable solution éthérée de brôme) perd ensuite sa teinte et son odeur désagréable, en l'agitant avec quelque substance alcaline, et notamment avec la potasse caustique. Celle-ci absorbe le brôme, et en agitant successivement l'eau mère des salines jaunie avec l'éther, et l'éther coloré avec la potasse, on parvient à combiner avec une petite quantité de cet alcali tout le brôme développé dans une assez grande masse d'eau.

La potasse perd peu à peu toutes ses propriétés alcalines, se transforme en brômate de potasse peu soluble et en brômure de potassium qui l'est beaucoup et qui cristallise en cubes par l'évaporation du liquide. Ce sont ces cristaux cubiques que l'on emploie avec succès pour l'extraction du brôme.

A cet effet, on les pulvérise et on mêle la poudre avec du peroxide de manganèse purifié; on verse sur ce mélange, placé dans un petit appareil distillatoire, de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau.

Cet acide qui n'aurait dégagé que des vapeurs blanches et très-peu de brôme, si on l'eût mis en contact avec les cristaux seuls, ou bien même si on l'eût fait agir dans un grand état de concentration sur le mélange indiqué, produit dans cette circonstance des vapeurs rutilantes qui se condensent en gouttelettes de brôme. On peut recueillir celui-ci en faisant plonger le col de la cornue au fond d'un petit récipient rempli d'eau froide. Le brôme qui arrive en vapeurs se dissout dans ce liquide; celui qui se condense dans le col de la cornue, sous forme de gouttelettes, se précipite au fond du vase à cause de sa grande pesanteur spécifique. Quelqu'affinité que possède l'eau pour ce corps, la couche de liquide qui l'entoure est bientôt saturée, et environnant le brôme de toutes parts, elle le garantit de l'action dissolvante des couches supérieures. Il suffit ensuite, pour l'obtenir dans un grand état de pureté, de le décanter et de le priver de l'eau qu'il pourrait retenir, en le distillant sur du chlorure de calcium.

Récapitulons la théorie de cette préparation. Le brôme se trouve à l'état de brômure de magnésium dans les eaux mères employées. Le chlore qu'on y fait passer s'empare du magnésium et met le brôme en liberté. Celui-ci reste dissous dans l'eau; mais comme il est plus soluble dans l'éther sulfurique que dans l'eau, on conçoit qu'en agitant la solution aqueuse de brôme avec de l'éther, tout le brôme est enlevé à l'eau par l'éther. Celui-ci le cède, à son tour, lorsqu'il est mis en contact avec une solution de potasse qui transforme le brôme en brômure de potassium très-soluble et en brômate de potasse qui l'est peu. Enfin ce brômure de potassium recueilli par l'évaporation et traité par le mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique, éprouve les mêmes transformations que nous avons étudiées en parlant de la préparation du chlore. La théorie et les calculs

sont semblables, en substituant toutefois les poids d'atomes du brôme de potassium, du brôme et du sulfate de potasse, à ceux du chlorure de sodium, du chlore et du sulfate de soude. (46)

ACIDE HYDROBROMIQUE.

72. Cet acide ressemble à l'acide hydrochlorique sous beaucoup de rapports, et se rapproche de l'acide hydriodique sous beaucoup d'autres; en sorte que la comparaison qu'on peut établir entre les propriétés de ces trois corps permet de classer celles-ci d'une manière plus précise. Nous nous bornerons à indiquer les principaux traits de ressemblance ou de dissemblance, tout en nous réservant de revenir plus tard sur ce point pour les cas qui paraîtront le mériter.

Le brôme et l'hydrogène ne se combinent directement qu'avec difficulté. Il paraît que la combinaison ne s'effectue pas avec un dégagement de chaleur assez grand pour que les mélanges de ces deux corps puissent détoner lorsque la réaction est commencée sur un point. M. Balard ayant fait des mélanges d'hydrogène et de vapeur de brôme, n'a pu les transformer en acide hydrobrômique que d'une manière incomplète, en promenant un corps incandescent dans l'intérieur du vase. La combinaison s'effectuerait donc si l'on faisait passer dans un tube rouge le mélange de brôme et d'hydrogène.

La lumière solaire est sans action sur ce mélange.

73. *Préparation.* Lorsqu'on traite un brômure alcalin par l'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz acide, c'est l'acide hydrobrômique, dont la formation est déterminée par les mêmes causes qui donnent lieu au dégagement d'acide hydrochlorique précédemment examiné (55). Mais ici le gaz acide hydrobrômique n'est point pur; il se trouve accompagné d'acide sulfureux, qui provient de la décomposition de l'acide sulfurique par l'acide hydrobrômique lui-même, ce qui détermine l'apparition d'un peu de brôme et la formation d'un peu d'eau. Enfin, comme les brômures sont souvent accompagnés de sel marin, il en résulte qu'il se dégage en outre un peu de gaz acide hydrochlorique. Le procédé que nous venons d'indiquer établit donc seulement l'existence de l'acide hydrobrômique, mais ne permet pas de l'obtenir pur.

On y parvient aisément par un procédé calqué sur celui qui était employé déjà pour la préparation de l'acide hydriodique.

Ce procédé consiste à mettre en contact, de l'eau, du phosphore et du brôme en proportions convenables. Il se forme des acides phosphoreux ou phosphorique qui sont retenus par l'eau, et de l'acide hydrobrômique qui se dégage.

74. *Propriétés.* L'acide hydrobrômique est un gaz incolore, fumant à l'air, très-acide, très-piquant, très-soluble dans l'eau. Sa dissolution dans ce liquide s'opère avec une élévation notable de température. La densité du liquide augmente, et il acquiert la propriété de

fumer à l'air. Le brôme se dissout aisément et en abondance dans l'acide hydrobrômique liquide ; ce qui rapproche cet acide de l'acide hydriodique et l'éloigne au contraire de l'acide hydrochlorique. L'acide hydrobrômique n'est pas décomposé par l'oxigène à une température élevée, en quoi il ressemble à l'acide hydrochlorique; mais d'un autre côté le brôme ne décompose pas l'eau à une température élevée, ce qui le rapproche de l'iode.

Le chlore décompose subitement l'acide hydrobrômique; il y a précipitation de brôme ou de chlorure de brôme et formation d'acide hydrochlorique. L'acide nitrique le décompose aussi, et il en résulte un liquide qui contient du brôme et de l'acide nitreux. C'est une espèce *d'eau régale*. L'acide sulfurique tend à le détruire également; mais son action est plus faible, il se forme du brôme et de l'acide sulfureux. Il réagit sur les oxides comme l'acide hydrochlorique luimême, enfin il éprouve de la part des métaux des altérations semblables, mais plus faciles à déterminer.

75. *Composition*. Il est formé d'un volume de vapeur de brôme et d'un volume d'hydrogène, sans condensation. On le démontre par des procédés analogues à ceux qu'on a mis en usage pour les acides hydrochlorique et hydriodique. Il contient donc

1 at. brôme	466.40	ou bien 98.68
1 at. hydrogène	6,24	1,32
2 at. acide hydrobrôm.	472,64	100,00

ACIDE BROMIQUE.

76. *Préparation*. Lorsqu'on agite le brôme avec une solution de potasse suffisamment concentrée, il se forme deux composés bien différents. On obtient du brômure de potassium en dissolution dans le liquide. Il se précipite au fond du vase une poudre blanche, cristalline, susceptible de fuser sur les charbons ardents à la manière du nitre, et de se transformer par la chaleur en brômure de potassium, tout en laissant dégager du gaz oxigène. C'est du brômate de potasse.

Le brômate de potasse est très-peu soluble dans l'alcool; il se dissout en assez grande quantité dans l'eau bouillante, d'où il se précipite, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles groupées les unes aux autres. Quand on le fait cristalliser par évaporation, il se dépose en lames cristallines d'un aspect mat.

Le brômate de potasse présente une propriété dont les chlorates sont dépourvus, mais que l'on retrouve à un haut degré dans les iodates. Son acide se décompose sous l'influence des causes hydrogènantes, comme s'il était libre; ainsi l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'acide hydrobrômique et l'acide hydrochlorique réagissent sur le brômate de potasse, en produisant, dans les trois premiers cas, un dégagement de brôme; dans le dernier, une combinaison de brôme et de chlore.

On peut obtenir le brômate de potasse par un autre procédé. Il suffit, par exemple, de combiner le brôme au chlore, et de mettre en contact avec la potasse la solution aqueuse de ce composé pour produire à l'instant, par la décomposition de l'eau, du brômate de potasse et du chlorure de potassium; on sépare aisément ces sels l'un de l'autre à cause de leur inégale solubilité.

M. Balard a utilisé ce procédé pour la préparation du brômate de baryte, qu'il a obtenu sous forme de cristaux aciculaires, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et susceptibles de fuser avec flamme verte sur les charbons ardents.

En versant de l'acide sulfurique étendu d'eau dans une solution aqueuse de brômate de baryte, de manière à précipiter toute la base qu'il contient, on obtient une liqueur qui n'est qu'une solution étendue d'acide brômique.

77. *Propriétés.* On peut enlever par l'évaporation lente la majeure partie de l'eau avec laquelle cet acide se trouve uni. Il acquiert alors une consistance syrupeuse. Si on élève davantage la température, de manière à chasser complétement l'eau qu'il contient, une partie se vaporise, et l'autre se décompose en oxigène et en brôme.

Les mêmes effets semblent produits par l'évaporation simple de ce liquide dans le vide avec le concours de l'acide sulfurique. L'eau paraît donc nécessaire à la constitution de l'acide brômique.

Cet acide rougit d'abord fortement le papier de tournesol, et le décolore ensuite en peu de temps. Il est à peine odorant; sa saveur est très-acide, mais nullement caustique.

Les acides nitrique et sulfurique n'exercent point d'action chimique sur lui. Le second, quand il est très-concentré, produit, il est vrai, une effervescence due probablement à un dégagement d'oxigène, et met en liberté du brôme; mais cet effet paraît devoir être attribué à la température élevée que développe l'acide sulfurique, ou à sa combinaison avec l'eau de l'acide brômique; car il ne se produit point, quand l'acide sulfurique est affaibli.

Les hydracides, ainsi que les acides qui ne sont point saturés d'oxigène, agissent au contraire, avec beaucoup d'énergie sur l'acide brômique. Les acides sulfureux, hydrosulfurique et hydro-brômique le décomposent. Il en est de même des acides hydrochlorique et hydriodique. On obtient, dans ce dernier cas, de l'eau et des composés de brôme avec le chlore et l'iode. Ces divers acides, combinés avec les bases, se comportent de même avec l'acide brômique.

L'acide brômique détermine dans les sels d'argent la formation d'un précipité blanc pulvérulent, qui paraît être du brômate d'argent. Il précipite de la même manière les solutions concentrées des sels de plomb; mais le composé que l'on obtient dans cette circonstance se dissout par l'addition d'une petite quantité d'eau, et se distingue par cette solubilité de celui que les hydrobrômates forment dans la solution des mêmes sels métalliques.

Il donne encore, comme le brômate de potasse, un précipité blanc avec le protonitrate de mercure.

Les propriétés de l'acide brômique le rapprochent beaucoup des acides chlorique et iodique; mais l'impossibilité de le priver complétement d'eau et d'élever la température jusqu'à l'ébullition sans en opérer la décomposition, du moins partielle, le rapproche bien plus de l'acide chlorique, et indique que l'oxigène est moins fortement retenu que dans l'acide iodique.

78. *Composition*. L'acide brômique renferme

2 at. brôme	932.80	ou bien	65,10
5 at. oxigène	500,00		34,90
1 at. acide brômique	1432,80		10 ,00

On le prouve en décomposant le brômate de potasse par la chaleur. Il se transforme en brômure de potassium et en oxigène. Le calcul se fait comme pour le chlorate de potasse.

CHLORURES DE BRÔME.

79. Le brôme s'unit avec le chlore à la température ordinaire. On peut obtenir cette combinaison en faisant passer un courant de chlore au travers du brôme, et condensant, au moyen d'un mélange refrigérant, les vapeurs qui se dégagent.

Le chlorure de brôme se présente sous la forme d'un liquide jaune-rougeâtre beaucoup moins foncé que le brôme lui-même, d'une odeur vive, pénétrante et provoquant subitement les larmes, d'une saveur excessivement désagréable. Il est très-fluide, très-volatil. Ses vapeurs, d'un jaune foncé comparable à la teinte des oxides de chlore, n'ont rien de semblable à la rutilance des vapeurs de brôme.

Il détermine la combustion des métaux, avec lesquels il forme probablement des chlorures et des brômures métalliques.

Le chlorure de brôme est soluble dans l'eau. Il en résulte un liquide qui possède la couleur et l'odeur de ce composé, et qui peut, comme lui, décolorer rapidement le papier de tournesol sans le rougir. Le chlorure de brôme peut par conséquent se dissoudre dans l'eau sans changer de nature.

Il décompose au contraire ce liquide sous l'influence des substances alcalines. La potasse, la soude, la baryte, versées dans une solution de chlorure de brôme, produisent des chlorures métalliques et des brômates de ces bases, propriété que l'on retrouve dans le chlorure d'iode, et qui montre que le chlore possède en effet plus d'affinité pour l'hydrogène que le brôme.

—

CHAPITRE V.

Iode. — Acide hydriodique. — Acide iodique. — Chlorures d'iode. — Brômures d'iode.

80. Le corps simple auquel on a donné le nom d'iode, à cause de la belle couleur violette de sa vapeur, fut découvert en 1811, par M. Courtois, salpétrier de Paris. Ses propriétés chimiques furent d'abord examinées par M. Clément; mais c'est à M. Gay-Lussac que l'on doit une histoire complète de cette substance. (*Ann. de chim.*, T. 41, p. 7.) Le travail de ce célèbre chimiste servira longtemps de modèle, par cette réunion remarquable de précision dans les détails et de philosophie dans l'ensemble qui caractérise tous ses écrits. Sir H. Davy et M. Vauquelin ont aussi soumis ce corps à des essais variés qui ont contribué à faire mieux connaître sa nature. On doit encore des observations remarquables à MM. Colin et Gaultier de Claubry. Enfin dans ces derniers temps M. Boullay fils a fait connaître une nouvelle série de composés produits par l'iode, dont les arts tirent déjà un parti très-avantageux.

L'iode intéresse à un haut degré le chimiste par ses caractères nets et remarquables, le médecin par les effets merveilleux qu'il produit dans le traitement du goître, enfin le fabricant en raison des couleurs brillantes de quelques-uns de ses composés. Les manufactures de toile peinte commencent à s'en servir; nul doute que d'autres arts ne parviennent également à se les approprier.

81. *Propriétés.* L'iode à l'état solide est d'un gris-noir, mais sa vapeur est d'un très-beau violet; son odeur est exactement celle du chlore affaiblie. Il se présente souvent en paillettes micacées, quelquefois en lames rhomboïdales très-larges et très-brillantes, ou même en octaèdres allongés d'un centimètre de longueur, si l'on a opéré avec soin. Sa cassure, quand il est en masse, est lamelleuse et a un aspect gras; il est très-tendre et très-friable, et on peut le porphyriser. Sa saveur est très-âcre, quoique sa solubilité soit extrêmement faible : il tache profondément la peau en jaune-brun très-foncé; mais cette couleur se dissipe peu à peu. Comme le chlore, il détruit les couleurs végétales, quoique avec beaucoup moins d'intensité. L'eau en dissout environ un sept millième de son poids, et se colore en jaune orangé. Sa densité à 17° est égale à 4,948; il se fond à 107°, et se volatilise sous la pression de 76 centimètres de mercure à 175 ou 180°. M. Gay-Lussac a déterminé ces derniers nombres en mettant l'iode en excès dans l'acide sulfurique concentré qui a peu d'action sur lui, et en observant la température à laquelle les vapeurs traversaient l'acide. Son ébullition eut lieu à 175 et à 180°, dans deux expériences faites dans des circonstances un peu différentes. Comme l'iode mêlé à l'eau passe à la distillation avec ce liquide, on avait d'abord cru qu'il avait à peu près la même volatilité; mais c'est une

erreur. A la température de 100°, la vapeur de l'iode se mêle à la vapeur de l'eau en quantité aussi considérable dans des espaces égaux, que dans le vide, et elle est entraînée dans les récipients, où elle se condense : on pourrait même distiller l'iode à une température beaucoup plus basse. Le même phénomène a lieu pour les huiles essentielles, qui seules ne bouillent qu'à environ 155°, et que l'on distille cependant à 100°, en les mêlant avec l'eau. L'iode ne paraît pas conduire le fluide électrique ; un très-petit fragment mis dans une chaîne galvanique, arrête la décomposition de l'eau, à l'instant. La densité de la vapeur d'iode avait été fixée par le calcul à 8,618, par M. Gay-Lussac ; je l'ai trouvée de 8,716 par des expériences directes.

L'iode n'est point inflammable ; on ne peut même le combiner directement avec l'oxigène.

82. *Préparation.* L'iode s'obtient par un procédé semblable à celui que nous avons mis en usage pour le chlore et le brôme. Ce corps se rencontre à l'état d'iodure métallique, dans beaucoup de matières riches en sel marin. Jusqu'à présent, on l'a extrait seulement des varecks, dans lesquels on l'observa pour la première fois. Rien de plus aisé, que cette extraction. Lorsqu'on brûle ces varecks, jusqu'à incinération complète, le résidu ou la cendre est composé de beaucoup de sel marin, de carbonate de soude, de sulfates de soude et de potasse, de chlorure de potassium, de nitrates et de sulfures alcalins, enfin d'iodure de potassium, abstraction faite des matières insolubles dans l'eau. Ces cendres, connues sous le nom de soude de vareck, raitées par l'eau, fournissent une dissolution qui renferme toutes ces matières ; mais comme l'iodure est en proportion très-faible, il faut le séparer le plus possible des autres sels. On y parvient par des cristallisations répétées. L'iodure étant l'un des plus solubles parmi les sels cités, il reste en entier dans les eaux mères avec les sulfures et une certaine quantité de tous les autres sels.

Ce sont ces eaux mères qu'on emploie pour l'extraction de l'iode. Il suffit de les traiter par l'acide sulfurique concentré mis en excès dans un appareil distillatoire. Dès l'instant du mélange la vapeur d'iode apparaît, et lorsque le liquide a été maintenu à l'ébullition pendant quelque temps, tout l'iode se trouve condensé dans le col de la cornue, l'allonge, ou le ballon, sous forme de paillettes cristallines.

Il se dégage en outre de l'acide hydrosulfurique, de l'acide hydrochlorique, du chlore, de l'acide nitreux et de l'acide sulfureux. Les deux premiers proviennent des sulfures et des chlorures qui existent dans les eaux mères. Le chlore et l'acide nitreux sont dus à la réaction réciproque de l'acide hydrochlorique et de l'acide des nitrates. L'acide sulfureux résulte de la décomposition mutuelle de l'acide hydriodique naissant et de l'acide sulfurique. Il se forme de l'eau et du gaz sulfureux. Cette réaction marque bien les rangs respectifs du chlore, du brôme et de l'iode. En effet, supposons pour simplifier le raisonne-

ment que les métaux des chlorures, brômures ou iodures soient oxidés aux dépens de l'acide sulfurique, il se produira du chlore, du brôme, de l'iode et du gaz sulfureux. Mais, avec les chlorures, l'acide sulfurique donne lieu à du gaz hydrochlorique pur ; avec les brômures, il fournit un mélange de brôme et de gaz hydrobrômique; enfin avec les iodures on n'a que de l'iode ou du moins à peine de gaz hydriodique. C'est-à-dire, que lorsque la stabilité des éléments de l'eau est maintenue par la présence de l'acide sulfurique, l'iode et l'acide sulfureux ne peuvent pas s'emparer de son hydrogène et de son oxigène; le brôme et l'acide sulfureux n'opèrent ce partage qu'avec difficulté, tandis que le chlore et l'acide sulfureux l'effectuent encore. Ce qui s'accorde avec le rang d'affinité du chlore, du brôme et de l'iode pour l'hydrogène.

L'opération terminée, on trouve dans la cornue des sulfates de soude et de potasse. Dans l'allonge et le récipient se rencontre l'iode avec de l'eau tenant en dissolution de l'acide hydrochlorique et du chlorure d'iode. Pour purifier l'iode il faut le laver deux ou trois fois avec un peu d'eau froide, puis le comprimer dans des doubles de papier joseph, enfin on le sublime de nouveau sur un peu de chlorure de calcium fondu, pour le dessécher.

M. Wollaston a proposé dans le temps d'introduire un peu de peroxide de manganèse dans la cornue où s'opère cette distillation. Cette addition favorise la réaction, sans doute, mais elle peut donner naissance à du chlore. Celui-ci transforme l'iode en chlorure d'iode, qui reste en dissolution dans l'eau, et l'on en perd, par conséquent, davantage. Il convient donc de ne faire cette addition que lorsque l'opération touche à sa fin et que tout l'acide hydrochlorique est déjà expulsé.

Il serait difficile de donner une analyse précise des phénomènes qui se produisent pendant cette réaction. Les sels contenus dans ces eaux mères sont trop variés et trop nombreux. Ce qui est certain, c'est qu'il faut employer un excès d'acide sulfurique, et le dosage de ce dernier se détermine facilement par quelques essais en petit, relativement à une eau mère quelconque.

83. Lorsqu'on traite en grand les eaux mères de soude de vareck pour en obtenir l'iode, on n'emploie pas les cornues et les récipients de verre que nous avons indiqués pour les expériences en petit. Ils seraient trop coûteux, et ces vases auraient d'ailleurs une forme peu commode pour la récolte de l'iode et celle du résidu.

L'appareil qu'on préfère se compose d'une marmite en terre vernissée, sur laquelle on lute un chapiteau en verre, à large col. Le mélange est introduit dans la marmite, et les produits de la distillation viennent se rendre dans un récipient formé de deux terrines égales en diamètre et renversées l'une sur l'autre. Il serait facile, si l'exploitation de l'iode acquiert l'importance qu'elle peut prendre, de faire ces vases exprès, de manière à rendre leur ajustement plus

commode et plus rapide. Du reste, on chauffe la marmite au bain de sable, et on refroidit les terrines pour faciliter la condensation. Enfin la purification de l'iode s'effectue, comme nous l'avons dit.

Dans le commerce, l'iode est toujours humide. Comme son prix est très-élevé, la proportion d'eau qu'on y ajoute ou qu'on y laisse, mérite d'être déterminée avec soin. On y parvient aisément en distillant 10 grammes d'iode dans une cornue avec 20 grammes de chlorure de calcium récemment rougi. Si on ne dépasse pas de beaucoup le point d'ébullition de l'iode, le chlorure de calcium retiendra l'eau. On chassera toute la vapeur d'iode au moyen d'un courant d'air sec, et l'excès de poids du chlorure de calcium indiquera la quantité d'eau ou de toute autre matière non volatile ajoutée à l'iode. On le mélange, en effet, de sulfure d'antimoine, de charbon, de plombagine, de peroxide de manganèse, etc.; mais la présence de ces matières peut être aisément constatée, car l'iode est entièrement soluble dans l'alcool, qui ne les attaque pas.

84. *État naturel*. L'iode n'a encore été observé qu'à l'état d'iodure. Il accompagne sous cette forme assez généralement le sel marin. Ainsi l'iodure de potassium, de sodium ou de magnésium, se rencontrent dans les eaux de la mer, dans les varecks, les éponges, et un grand nombre de fucus qui croissent dans ces eaux, enfin dans beaucoup de sources salées naturellement, tant de l'ancien que du nouveau monde. M. Angelini l'a observé dans les sources salées de *Voghera* et de *Sales*, et M. Cantu dans beaucoup de sources du Piémont, contenant du sel marin et souvent de l'acide sulfureux. Ce dernier observe que toutes ces sources jaillissent des terrains tertiaires, bien que probablement elles aient leur origine au dessous de ces terrains. Les plus riches en iode sont celles qui renferment à la fois le sel marin et l'acide sulfureux. M. Boussingault a aussi observé la présence de ces iodures dans des résidus d'exploitation de sel marin du Nouveau-Monde. Enfin M. Vauquelin a découvert l'iode dans des terrains plus anciens; il l'a rencontré, en effet, à l'état d'iodure d'argent, dans une mine d'argent des environs de Mexico, qui paraît avoir son gisement dans la serpentine.

85. *Usages*. L'emploi de l'iode, borné pendant quelque temps aux expériences de laboratoire, prit tout à coup en 1820, une certaine importance par suite de la brillante découverte de M. Coindet, médecin très-distingué de Genève. Cherchant à se rendre compte des propriétés de quelques matières employées dans le traitement du goître, il s'aperçut que des analyses récentes avaient indiqué la présence de l'iode dans ces matières. C'étaient en effet, des charbons provenant de la calcination des éponges ou de quelques fucus. Guidé par cette donnée, il essaya d'administrer l'iode, soit en nature, soit à l'état d'iodure alcalin, soit à celui d'iodure alcalin tenant de l'iode en dissolution. Ces trois préparations réussirent également, à la dose d'un quart de grain au moins et d'un grain au plus par jour. Les goîtres les

plus volumineux étaient dissipés par un traitement de quelques semaines, ou du moins leur volume se trouvait tellement réduit, que l'incommodité qu'ils occasionnaient auparavant, en devenait presque nulle.

A la vérité de graves accidents se manifestèrent quelquefois. La plupart des glandes diminuèrent de volume en même temps que la glande thyroïde elle-même. Des accidents nerveux, un amaigrissement général, et quelquefois un dérangement grave des fonctions digestives se présentèrent sur plusieurs malades, quelque temps même après que l'emploi de l'iode avait été cessé. Ces accidents rendirent l'usage de ce précieux médicament moins facile et en retardèrent l'introduction; mais un examen plus attentif a montré que s'il devait être administré avec précaution, il n'en était pas moins précieux en beaucoup de cas, et en particulier dans les affections goîtreuses pour lesquelles c'est un véritable spécifique.

On a trouvé depuis lors, en effet, que toutes les matières vantées contre le goître contenaient de l'iode. Telles sont les éponges et les fucus, les sources du Piémont et les résidus de salines d'Amérique, matières qui toutes depuis longues années étaient préconisées et employées avec succès contre cette maladie. Mais, comme dans ces matières l'iode n'existait qu'en petite quantité, on ne pouvait guère administrer à des doses suffisantes pour déterminer les accidents cités, ou bien s'ils se présentaient, on les attribuait à d'autres causes.

De tout cela, il résulte que l'iode est un médicament précieux, mais très-actif, et qui ne doit s'administrer qu'à petites doses, sous la surveillance d'un médecin habile.

A haute dose, l'iode est vénéneux; il corrode et détruit la membrane intérieure de l'estomac et donne promptement la mort. Mais il est un genre d'effet, dont il faut savoir aussi se garantir, c'est celui qui résulte de l'action lente qu'il exerce sur les personnes qui sont habituellement exposées à le manier ou à respirer sa vapeur. Les fabricants d'iode éprouveraient tous les effets cités plus haut, s'ils ne portaient l'attention la plus grande à se garantir de son action. C'est un corps dont il faut se méfier, parce qu'à petites doses ses effets sont insensibles et qu'ils ne se manifestent que lorsque toute la constitution est altérée. En cela il a quelque rapport avec le mercure.

86. Comme il est rare que le traitement d'un goître exige plus de quinze ou vingt grains d'iode, on conçoit que la consommation de cette matière serait peu considérable. Elle est néanmoins telle que toute la quantité d'iode fournie par nos fabriques de soude de vareck, trouve son placement. C'est que les Anglais sont parvenus à fixer sur les toiles, l'iodure rouge de mercure dont la couleur est magnifique. Cette découverte promet un débouché important aux fabricants d'iode, et doit engager à chercher des moyens de se procurer ce corps à plus bas prix.

ACIDE HYDRIODIQUE.

87. *Propriétés.* C'est un gaz incolore ; son odeur ressemble à celle du gaz hydrochlorique ; sa saveur est très-acide : il contient la moitié de son volume d'hydrogène et sature un volume de gaz ammoniacal égal au sien. Le chlore et le brôme lui enlèvent à l'instant son hydrogène ; il se produit une belle vapeur violette, et il se forme du gaz hydrochlorique ou hydrobrômique. Sa densité est de 4,445, d'après M. Gay-Lussac.

Il est décomposé par un grand nombre de métaux; il l'est même par le mercure à la température ordinaire. Il en résulte de l'hydrogène et un iodure métallique. Le gaz hydriodique se décompose en partie à une température rouge : la décomposition est complète, s'il est mêlé avec l'oxigène ; il se forme de l'eau et l'iode reparaît. M. Gay-Lussac a trouvé, d'un autre côté, qu'en faisant passer de l'eau et de l'iode en vapeur dans un tube de porcelaine à une température rouge, il n'y avait point de décomposition. C'est là une grande différence qui existe entre l'iode et le chlore, car celui-ci enlève l'hydrogène à l'oxigène ; mais aussi c'est un rapprochement de plus entre le soufre et l'iode, puisque l'oxigène enlève l'hydrogène à l'un et à l'autre.

Le gaz hydriodique est très-soluble dans l'eau ; il lui communique une grande densité, et la rend fumante, lorsqu'il y est dissout en certaine quantité. Nous verrons plus bas comment on se procure l'acide hydriodique gazeux, mais il est plus commode pour obtenir l'acide hydriodique liquide de dissoudre l'iodure de phosphore dans l'eau, et d'y faire passer un courant de gaz hydrosulfurique, qui cède facilement son hydrogène à l'iode en laissant précipiter son soufre ; on chauffe le liquide pour dégager l'excès d'acide hydrosulfurique, et en le filtrant, ou en le laissant en repos pour que le soufre se rassemble, on obtient l'acide hydriodique très-pur et sans couleur. L'acide préparé par ces moyens n'est pas très-concentré, à moins qu'en distillant celui préparé par le phosphore, on n'ait l'attention de ne point mêler les dernières portions avec les premières, qui ne sont presque que de l'eau pure. Cet acide a de commun avec l'acide sulfurique, la propriété de se concentrer par la chaleur en abandonnant de l'eau. Tant que sa température est inférieure à 125°, on peut rejeter le liquide qui passe, parce qu'il est peu acide ; au delà de ce degré, l'acide commence à distiller, et la température reste constante à 128°. La densité de l'acide est alors de 1,07, et elle ne varie pas sensiblement. Cette propriété de l'acide hydriodique, de ne bouillir qu'à 128°, en fait un acide puissant, et empêche de le dégager de ses combinaisons par les acides volatils.

L'acide hydriodique se colore toujours plus ou moins par la distillation ; il se colore même à une température ordinaire, pourvu qu'il ait le contact de l'air ; l'oxigène est absorbé, il se forme de l'eau, et l'iode, au lieu de se précipiter, se dissout dans l'acide et le colore

d'autant plus fortement en brun-rouge, qu'il est en plus grande quantité.

88. *Composition.* L'acide hydriodique est formé d'un volume de gaz hydrogène et d'un volume de vapeur d'iode sans condensation. On le prouve en comparant les densités respectives de ces corps. En effet,

8,716	densité trouvée de la vapeur d'iode.
0,0687	*id.* du gaz hydrogène.
8,7847	

$\frac{8,7847}{2}$ = 4,5923 densité du gaz hydriodique. M. Gay-Lussac a trouvé 4,443, et le calcul basé sur le poids de l'atome de l'iode, donnerait 4,540. C'est ce dernier nombre qui mérite le plus de confiance ; les autres ne servent qu'à le vérifier.

Du reste le gaz hydriodique s'analyse aisément, au moyen des métaux, du chlore et du brôme, et l'on s'assure avec la plus grande facilité qu'il contient la moitié de son volume de gaz hydrogène. Il contient donc en poids :

1 at. iode	783,35	ou bien	99,22
1 at. hydrogène	6,248		0,78
2 at. acide hydriodique	789,598		100,...

C'est le corps binaire bien déterminé dans lequel on remarque le plus de différence entre les poids absolus des deux éléments.

89. *Préparation.* On obtient le gaz hydriodique par la réaction de l'eau, de l'iode et du phosphore. Il se forme de l'acide phosphoreux ou phosphorique qui reste en dissolution, et du gaz hydriodique qui se dégage. Il faut employer huit parties d'iode pour une de phosphore. On procède à cette expérience d'une manière très-simple : on prend un tube fermé par un bout, long de six pouces et d'un pouce de diamètre environ. On place dans ce tube d'abord de l'iode, puis une couche de verre humide, ensuite quelques fragments de phosphore, et par-dessus encore une couche de verre humecté. On remet alors de l'iode, du verre humecté, du phosphore, du verre humecté, et ainsi de suite jusqu'à ce que le tube soit plein, ou presque plein. On adapte ensuite à son orifice un bouchon muni d'un tube recourbé qui vient plonger jusqu'au fond d'une éprouvette ou d'un flacon contenant de l'air sec. On chauffe légèrement le tube, et à mesure que l'iode entre en vapeur et qu'elle rencontre le phosphore et l'eau, la décomposition s'effectue et le gaz se dégage. A mesure que celui-ci arrive dans les flacons ou l'éprouvette, il déplace l'air ; et comme le gaz hydriodique est plus lourd que celui-ci, bientôt l'éprouvette ou le flacon se trouvent remplis de gaz pur. Cette méthode est applicable à tous les gaz qui, comme le gaz hydriodique, se dissolvent dans l'eau et attaquent le mercure. Tel est le chlore, par exemple, qu'il faut préparer par ce procédé si on veut l'avoir sec.

ACIDE IODIQUE.

90. Cet acide possède un grand nombre de caractères qui le rapprochent de l'acide chlorique et de l'acide brômique. Il est composé de la même manière, c'est-à-dire de

2 at. d'iode.	1566,70 ou bien	75,81
5 at. oxigène.	500,00	24,19
1 at. acide iodique.	2066,70	100,00

Son analyse a été faite par M. Gay-Lussac, par le procédé mis en usage pour celle de l'acide chlorique. En effet, l'iodate de potasse se transforme par la chaleur en iodure de potassium et en oxigène; ce qui permet de déterminer très-exactement le rapport de ses principes constituants et par suite ceux de l'acide qu'il renferme.

Les iodates jouissent pour la plupart, comme les chlorates, de la propriété de former des mélanges détonants avec les matières combustibles; mais leur détonation est moins forte.

91. *Préparation.* Cet acide s'obtient aisément, en faisant passer de l'oxide de chlore desséché par du chlorure de calcium, dans une boule de verre contenant de l'iode sec. A la température ordinaire, la réaction s'effectue; il se forme à la fois du chlorure d'iode et de l'acide iodique. Le premier étant très-volatil et le second fixe, il est facile de les séparer en chauffant légèrement le produit. Le chlorure d'iode se volatilise, et l'acide iodique reste, sous forme d'une poudre blanche. M. Davy, à qui ce procédé est dû, donne les proportions suivantes comme les meilleures: 1 partie d'iode, $2^1/_2$ de chlorate de potasse et 10 d'acide hydrochlorique à 1,10 de densité. Ces proportions sont telles que l'oxide de chlore est en excès, ce qui est évidemment nécessaire. Il faut se rappeler en exécutant ce procédé que l'oxide de chlore est très-détonant. (65)

On peut obtenir encore l'acide iodique en traitant à chaud l'iodate de baryte par de l'acide sulfurique faible à dose telle qu'il reste un excès d'iodate de baryte. Il se forme ainsi du sulfate de baryte, et de l'acide iodique qui reste en dissolution. Mais, quoi qu'on fasse, l'acide iodique retient un peu d'acide sulfurique. Ce procédé ne peut donc pas fournir d'acide iodique pur.

92. *Propriétés.* Cet acide est très-aigre, il rougit d'abord le tournesol et en détruit ensuite la couleur. Vers 300 ou 320° c., il fond et se décompose en iode et oxigène. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et se résout en un liquide, dont on peut l'extraire de nouveau par l'évaporation. Il attaque la plupart des métaux, même l'or et le platine. Il est décomposé par les acides sulfureux, hydrosulfurique, hydriodique, tandis qu'au contraire il se combine intimement avec les acides sulfurique, nitrique, phosphorique. Ces composés sont tous cristallisables, et ne jouissent, du reste, d'aucune propriété qui mérite une étude spéciale.

93. On ne se procure jamais les iodates par la combinaison directe de l'acide iodique avec les bases. On peut les obtenir facilement, au moyen de l'iode mis en contact avec les bases, ainsi que nous l'avons vu avec le chlore. Il se produit dans ce cas un iodure métallique et un iodate: ou bien encore, comme on va le voir en traitant le chlorure d'iode lui-même, par les bases, après l'avoir dissous dans l'eau.

On ne connaît aucun oxide d'iode. Dans ces derniers temps, M. Sementini a décrit un acide qu'il a nommé iodeux, mais le produit qu'il avait formé paraît n'être que du chlorure d'iode.

CHLORURES D'IODE.

94. Il existe deux chlorures d'iode. Le plus riche en chlore correspond à l'acide iodique, l'autre n'a pas une composition suffisamment déterminée pour qu'on puisse assigner ses rapports. Ils s'obtiennent aisément tous les deux en faisant arriver du chlore sec dans un flacon. Lorsqu'il en est rempli, on y projette peu à peu de l'iode également sec. La combinaison s'opère à l'instant avec dégagement de chaleur. Il se forme d'abord du sous-chlorure d'iode, qui est un liquide rouge-brun, mais si on emploie un excès de chlore, il suffit de boucher le flacon et de l'abandonner à lui-même pour obtenir le perchlorure. Le chlore se combine peu à peu avec le sous-chlorure, et le transforme en perchlorure. Celui-ci est solide, cristallin, blanc-jaunâtre. Ces deux composés sont très-volatils. Leurs vapeurs sont rutilantes et d'une âcreté extraordinaire. Si on en respire, même de très-petites quantités, on éprouve une irritation fort vive à la gorge, et il serait dangereux de rester longtemps sous l'influence de ces vapeurs.

Le perchlorure d'iode est formé de

1 at. iode.	783.55 ou bien	41,45
5 at. chlore.	1106,60	58.55
1 at. perchlorure d'iode.	1889,95	100,00

Le protochlorure contient probablement trois atomes de chlore seulement pour un d'iode.

95. On peut former ces combinaisons en traitant un mélange en proportions convenables de chlorure de sodium, d'iodure de potassium, de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Ce qui se passe dans ce cas est trop facile à concevoir, pour qu'il soit nécessaire de s'y arrêter.

Le meilleur procédé pour obtenir le perchlorure pur, consiste à traiter l'iode par du chlore gazeux, jusqu'à ce que ce corps soit transformé en sous-chlorure. On dissout celui-ci dans l'eau et on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que le liquide soit entièrement décoloré, et qu'il y ait même un excès de chlore.

La dissolution offre alors le perchlorure d'iode pur, surtout lorsqu'après quelques jours d'exposition à l'air elle a perdu son excès de chlore.

Ces deux chlorures se distinguent en ce que, traités par la potasse ou d'autres bases alcalines, le perchlorure se transforme en iodate de potasse et en chlorure de potassium. Le sous-chlorure, au contraire, se décompose en iode, iodate de potasse et chlorure de potassium. On conçoit que l'iode n'est mis à nu, qu'autant qu'on ajoute la base alcaline peu à peu, car il réagit lui-même subitement sur la potasse en donnant naissance à de l'iodure de potassium et de l'iodate de potasse.

Ces deux chlorures décolorent le tournesol, ils se dissolvent dans l'eau. La solution de perchlorure est incolore, celle du sous-chlorure est d'un brun-rouge. L'éther sulfurique agité avec ces dissolutions leur enlève les chlorures d'iode; une dissolution aqueuse de potasse les enlève à son tour à l'éther sulfurique ; de telle sorte que le sous-chlorure d'iode peut réellement simuler beaucoup de phénomènes qui se passent dans la préparation du brôme. Mais on distingue néanmoins avec facilité le brôme de ce corps, en ce que le sous-chlorure est bien plus soluble dans l'eau, en ce qu'il est bien moins volatil, enfin en ce qu'il laisse déposer de l'iode par l'action ménagée de la potasse.

Le perchlorure d'iode est peu stable. Quand on concentre ses dissolutions, elles abandonnent du chlore et repassent à l'état de sous-chlorure.

Ce perchlorure traité par la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, se transforme en iodates de ces bases et en chlorures métalliques. Ces iodates étant généralement bien moins solubles que les chlorures, se précipitent presque en entier et sont aisément purifiés par quelques lavages avec de l'alcool affaibli. Voici l'expression générale de cette réaction, qui offre le meilleur moyen de préparation pour les iodates :

Atomes employés.	*Atomes produits.*
2 iode.	2 iode et 5 oxigène = acide iodique
10 chlore.	1 métal et 1 oxigène = base de l'iodate.
6 métal.	5 métal et 10 chlore = chlorure métallique.
6 oxigène.	

BROMURE D'IODE.

96. L'iode paraît susceptible de former avec le brôme deux composés différents. Si l'on fait agir l'un sur l'autre ces deux corps dans de certaines proportions, on obtient un composé solide, susceptible de produire, quand on le chauffe, des vapeurs brunes-rougeâtres, qui se condensent en petits cristaux de la même couleur, et dont la forme rappelle celle des feuilles de fougère.

Une nouvelle addition de brôme transforme ces cristaux en un composé liquide d'un aspect semblable à l'acide hydriodique fortement ioduré.

Le bromure d'iode liquide est miscible à l'eau, à laquelle il com-

munique la faculté de décolorer la teinture et le papier de tournesol, sans les faire passer au rouge.

Les alcalis versés dans cette dissolution donnent naissance à des bromures et à des iodates, comme l'analogie le faisait prévoir.

CHAPITRE VI.

Fluor. — Acide hydrofluorique.

FLUOR.

97. Tous les chimistes sont d'accord aujourd'hui, pour admettre l'existence d'un corps simple auquel nous donnons le nom de *fluor*. Ce corps simple, dont M. Ampère a le premier établi la nature et signalé les analogies, doit jouir de toutes les propriétés chimiques qui caractérisent le chlore, l'iode et le brôme que nous venons d'étudier. Bien plus, il aurait dû précéder ces corps, étant sans aucun doute pourvu de propriétés électro-négatives plus prononcées que les leurs. Mais il eût été difficile d'entendre le peu que nous savons sur les combinaisons du fluor, si on n'y eût été préparé par l'étude de corps mieux connus que lui.

Le fluor n'a jamais été isolé, ou du moins il ne l'a été que d'une manière si éphémère qu'on n'a pas eu le temps d'en constater les propriétés. Toutefois on ne peut pas douter de sa ressemblance avec le chlore. Les propriétés de l'acide hydrofluorique sont telles, qu'il est impossible de ne pas le ranger avec les hydracides connus. L'analogie du fluor et du chlore devient même plus frappante encore, en comparant les fluorures avec les chlorures ou les iodures, comme nous aurons plus d'une occasion de le remarquer.

Non-seulement le fluor n'a pas été isolé, mais encore on n'a pu le combiner jusqu'à présent ni avec l'oxigène, ni avec le chlore, ni avec le brôme, ni avec l'iode. Ainsi nous n'aurons à nous occuper ici que de l'acide hydro-fluorique, combinaison où l'on suppose qu'il n'y a que du fluor et de l'hydrogène.

ACIDE HYDROFLUORIQUE.

98. *Préparation.* La nature nous offre en abondance une matière désignée sous le nom de *Spath fluor* par les anciens minéralogistes. Cette matière, dans la manière de voir que nous adoptons, serait composée de fluor et de calcium; ce serait donc du fluorure de calcium. En comparant ce fluorure aux chlorures métalliques, on concevra facilement quel est le traitement qu'il faut lui faire subir pour en extraire de l'acide hydrofluorique. C'est par l'action de l'acide sulfurique concentré qu'on y parviendra. Cet acide contenant de l'eau, celle-ci sera décomposée; il se formera du protoxide de calcium qui s'unira à l'acide sulfurique, tandis

que l'hydrogène et le fluor mis à nu, se combineront pour donner naissance à l'acide hydrofluorique. Connaissant la quantité de calcium que contient le fluorure de calcium et supposant que le reste soit du fluor, on pourra même établir des calculs atomistiques qui satisferont à toutes les conditions de la question et qui s'appliqueront également à tous les phénomènes où le fluor joue quelque rôle.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 fluorure de calcium	489.83	1 sulfate de chaux	857,19
1 acide sulfurique sec	501,16	4 acide hydrofluoriq.	246,28
2 eau	112,48		

C'est, comme on voit, la même formule que pour l'acide hydrochlorique (55).

C'est à Schèele que la découverte de cet acide est due; mais il ne l'obtient pas pur et concentré. MM. Thénard et Gay-Lussac l'ont obtenu les premiers dans cet état et en ont fait connaître les propriétés singulières. Ce qui va suivre est extrait de leur mémoire.

Une des propriétés les plus remarquables de l'acide hydrofluorique consiste dans l'action énergique et prompte qu'il exerce sur le verre, ou plutôt sur l'acide silicique du verre. En effet, à peine en contact, ces deux corps sont détruits et transformés en eau et en fluorure de silicium. On ne peut donc préparer l'acide hydrofluorique ni dans des vases de verre, ni dans des vases terreux quelconques. Il n'y a que les vases métalliques qui puissent servir, et encore parmi ceux-ci faut-il faire un choix, l'acide hydrofluorique étant capable d'attaquer beaucoup de métaux. Le plomb et le platine sont les seuls qui conviennent, soit par cette raison, soit parce que l'acide sulfurique concentré lui-même en attaque plusieurs qu'on est par là obligé d'exclure.

Ces vases de plomb ou de platine consistent en une cornue composée de deux pièces qui s'emboîtent; l'une en forme de capsule, contient le mélange; l'autre, qui constitue la partie supérieure de la cornue et le col, sert à diriger les vapeurs dans un récipient. Celui-ci, dont la forme est celle d'un tuyau courbé, s'ajuste à frottement sur le col de la cornue et n'a d'autre ouverture à son extrémité opposée qu'un petit trou destiné à livrer passage à l'air dilaté ou à l'excès de vapeur. Ce récipient est refroidi avec de la glace pendant l'opération, et si celle-ci marche lentement, tout l'acide hydrofluorique s'y trouve condensé.

Pour obtenir l'acide hydrofluorique en quantité notable, il faut opérer au moins sur 100 grammes de fluorure de calcium, qui exigent 550 grammes d'acide sulfurique, soit pour leur décomposition complète, soit pour empêcher que l'eau d'une partie de l'acide sulfurique ne soit emportée par l'acide hydrofluorique qui en est très-avide. Le fluorure de calcium doit être bien exempt de silice, autrement on obtiendrait du fluorure de silicium; il doit être en outre bien pulvérisé, sans cela il y aurait des portions qui ne seraient pas attaquées.

On place le fluorure de calcium dans la cornue, on verse l'acide sulfurique par-dessus et on remue bien avec une spatule d'argent ou de pla-

tine. On monte ensuite l'appareil et on lute avec le plus grand soin les jointures, celle de la panse avec du lut terreux, qu'on maintient au moyen d'une bande de papier collé, celle du récipient avec du lut gras, que l'on fixe avec une bande de vessie. On chauffe alors doucement, et en ayant soin de ne pas atteindre le point de fusion du plomb, si la cornue est faite avec ce métal. En approchant l'oreille de la cornue on entend l'ébullition de l'acide hydrofluorique qui se dégage. Lorsque ce bruit cesse de se faire entendre, l'opération doit être à peu près terminée. Si pendant le cours de la distillation les luts se gerçaient, il faudrait réparer les fuites avec du lut mou qu'on appliquerait de loin avec une spatule. Si la cornue venait à fondre, il faudrait verser de l'eau en abondance sur l'appareil pour empêcher les vapeurs d'acide de se répandre ; et s'il y avait lieu de craindre qu'elles ne le fussent déjà en assez grande quantité pour incommoder, le mieux serait d'abandonner promptement le laboratoire.

Lorsque l'opération est terminée, il faut démonter l'appareil avec les plus grandes précautions, et après s'être muni de gants très-épais et suifés ou graissés, de telle sorte que s'il tombait une goutte d'acide sur la main, elle ne pût pas s'attacher au gant qui la recouvre. Si on ne prenait pas ce soin, la peau du gant serait si promptement corrodée que la main elle-même se trouverait atteinte et profondément brûlée.

On conserve l'acide hydrofluorique dans des vases d'argent, fermés par un bouchon d'argent soigneusement rôdé. On peut l'y verser au moyen d'un entonnoir en plomb. Les vases de plomb ne conviennent pas pour le garder, parce que les bouchons ferment mal; mais on pourrait les faire en plomb et les fermer avec un bouchon d'argent.

On retrouve dans la cornue l'excès d'acide sulfurique et le sulfate de chaux.

99. *Propriétés.* L'acide hydrofluorique est un liquide incolore, très-acide, d'une odeur piquante et pénétrante, d'une saveur insupportable. C'est le plus corrosif de tous les corps connus. A peine est-on atteint par une goutte de cet acide, que déjà la peau est devenue le siége d'une inflammation très-vive. Une forte douleur se fait sentir ; des ampoules d'un caractère particulier se forment et se remplissent d'un pus épais et abondant. Tous ces phénomènes sont accompagnés de fièvre et de douleurs plus ou moins aiguës dans les parties voisines du point blessé. L'action de cet acide est si énergique qu'il suffit d'en mettre en contact avec la peau des quantités très-petites et à peine visibles pour que tous ces phénomènes se manifestent, quoique moins promptement. Il suffit même d'être atteint par sa vapeur, bien qu'elle soit répandue dans beaucoup d'air, pour éprouver des douleurs sous les ongles et à l'extrémité des doigts, ainsi qu'une inflammation des yeux plus ou moins vive. C'est dire qu'il ne faut préparer et manier cette matière qu'avec des précautions extrêmes.

La densité de l'acide hydrofluorique est de 1,06. Il ne se gèle pas, même à 40° au dessous de 0°; il entre en ébullition, à une basse température vers 30° c. au plus. Sa vapeur condensée reproduit le liquide primitif doué de toutes ses propriétés. Mis en contact avec l'air, il s'y vaporise et donne

naissance à d'épaisses vapeurs blanches, dues à sa combinaison avec la vapeur aqueuse de l'air.

Il est sans action sur les corps non métalliques. Parmi les métaux, le potassium et le sodium, le zinc, le fer et le manganèse décomposent l'acide hydrofluorique en donnant naissance à des fluorures métalliques et à un dégagement plus ou moins rapide de gaz hydrogène.

Mis en contact avec l'eau, l'acide hydrofluorique s'en empare avec une telle énergie, qu'il produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide. Du reste une addition convenable d'eau en atténue les propriétés; il cesse de fumer à l'air, il perd sa volatilité, il n'agit plus sur la peau avec autant de force; mais il conserve son action sur les métaux, ainsi que celle qu'il exerce sur la silice et quelques autres corps. A la vérité cette action est moins prompte.

On conçoit, d'après ce que nous venons de dire de son action sur l'eau, que ce mélange doit être fait à petites doses, si l'on veut éviter que le liquide ne soit projeté vivement. Aussi, la meilleure manière de se procurer l'acide hydrofluorique faible consiste-t-elle à placer de l'eau dans le récipient où les vapeurs viennent se rendre pendant sa préparation. Le mélange s'opère ainsi peu à peu, et l'on évite tous les inconvénients du maniement de l'acide hydrofluorique concentré.

100. *Composition.* Elle est inconnue. Cependant on est porté à supposer que ce corps est formé d'un volume de fluor et d'un volume d'hydrogène, par analogie avec les acides hydrochlorique, hydrobrômique et hydriodique. Voici les motifs sur lesquels cette supposition s'appuie.

On n'a pu, d'aucune manière, démontrer la présence de l'oxigène dans l'acide hydrofluorique; au contraire, celle de l'hydrogène se constate avec la plus grande facilité; par l'action des métaux.

En réagissant sur quelques corps oxigénés, tels que la silice, l'acide borique, l'acide chronique, l'acide manganésique, l'acide arsénieux, ce corps ne peut donner naissance qu'à des composés dont il ferait partie, ainsi que ces acides, ou bien à de l'eau et à des fluorures de leurs radicaux. Or, es composés qu'on obtient et qui sont bien connus ressemblent tellement, soit par leurs propriétés physiques, soit par leurs propriétés chimiques, aux chlorures correspondants, qu'on ne peut pas douter que la dernière supposition ne soit fondée.

Les fluorures métalliques qu'on a pu observer à l'état cristallisé, sont tous isomorphes avec les chlorures, les brômures et les iodures correspondants. Cette observation importante est due à M. Berzélius.

M. Davy a fait remarquer que les hydracides, en se combinant avec l'ammoniaque, donnent toujours des composés privés d'eau. Les oxacides, au contraire, avec la même base, forment des sels qui retiennent toujours plus ou moins d'eau. Or, on ne peut, en aucune manière, mettre en évidence l'existence de l'eau dans l'hydrofluate d'ammoniaque.

D'après le même observateur, on obtient en traitant l'hydrofluate d'ammoniaque par le potassium un produit solide qui n'est autre que le fluorure de potassium et un produit gazeux formé de 1 vol. d'hydrogène et de

2 vol. d'ammoniaque. Or, la réaction du potassinm sur l'hydrochlorate d'ammoniaque donuerait évidemment naissance aux mêmes produits, car ce dernier sel contient :

1/2 vol. hydrogène }
1/2 vol. chlore } 1 vol. acide hydrochlorique.

1/2 vol. azoté. }
1 1/2 vol. hydrogène. } 1 vol. ammoniaque.

Le potassium s'emparant du chlore, il reste 1/2 vol. hydrogène et 1 vol. ammoniaque, ou bien 1 vol. hydrogène et 2 vol. ammoniaque.

Cette expérience remarquable autorise la supposition que nous avons admise et permet d'établir ainsi qu'il suit la composition de l'acide hydrofluorique :

1 at. fluor	116,9	ou bien	94.93
1 at. hydrog.	6,24		5,17
2 at. acid. hydrofl.	123,14		100,00

101. *Usages.* L'acide hydrofluorique n'étant employé que pour la gravure sur verre, nous ne parlerons de ses usages qu'en étudiant le verre luiméme. Nous aurons alors appris à connaître les composés qui se forment pendant cette réaction, ce qui rendra l'exposition des procédés plus simple et plus facile.

CHAPITRE VII.

Soufre. — Acide hydrosulfurique. — Hydrure de soufre. — Acide sulfureux. — Acide hyposulfureux. — Acide sulfurique. — Acide hyposulfurique. — Chlorure de soufre. — Bromure de soufre. — Iodure de soufre.

102. Parmi les corps simples non métalliques, le soufre est sans contredit l'un des plus importants. Pur, il est l'objet d'un commerce considérable ; combiné avec l'oxigène, il donne naissance à deux acides utiles, dont l'un, l'acide sulfureux, est indispensable au blanchîment des matières animales, et dont l'autre, l'acide sulfurique, est aujourd'hui entre les mains de tous les manufacturiers. Sous ces trois formes le soufre constitue trois matières premières de fabrication, dont la consommation actuelle est énorme.

On ne sera donc pas surpris de la longueur donnée à ce chapitre, j'aurais craint en me restreignant dans les limites indiquées par ceux qui précèdent, que les détails que j'aurais pu y introduire ne parussent insuffisants.

SOUFRE.

103. Ce corps simple, bien connu de tout le monde, se trouve pur ou presque pur dans les environs de la plupart des volcans en activité. Aussi son existence et beaucoup de ses propriétés sont-elles déjà signalées dans

les écrits les plus anciens que nous possédions. Non-seulement les produits volcaniques récents sont incrustés de soufre, tantôt en poussière, tantôt plus ou moins bien cristallisé; mais encore les volcans actuellement en activité émettent sans cesse de la vapeur de soufre, qui se condense dans les environs de leur cratère.

Il est probable que le feu des volcans ou des solfatares se borne à sublimer des dépôts profonds de soufre. En effet ce corps a été observé dans tous les terrains; M. Humboldt l'a trouvé en Amérique, dans les terrains primitifs. On l'a observé également dans des terrains intermédiaires; on en connaît d'abondants dépôts dans les terrains secondaires où il accompagne souvent le gypse et le sel marin. Il est plus rare dans les terrains tertiaires, mais pourtant on l'y observe quelquefois accompagnant les lignites ou le gypse.

Les eaux chargées d'acide hydrosulfurique, déposent continuellement du soufre dans leur lit; aussi le voit-on se former, pour ainsi dire, sous nos yeux dans tous les endroits où l'acide hydrosulfurique prend lui-même naissance. Dans les latrines, les égouts, on observe souvent des dépôts de soufre, provenant sans doute de l'action de l'air sur l'acide hydrosulfurique que la putréfaction a produit.

Mais ce n'est point à l'état libre que le soufre se montre ordinairement. Combiné avec les métaux et constituant ainsi des sulfures, acidifié et combiné aux bases sous forme de sulfate, il se présente en abondance et dans toutes les natures de terrain.

104. *Propriétés*. Le soufre est d'une belle couleur jaune citron dans son état ordinaire; il est fragile, et peut se réduire aisément en poudre. Le frottement lui fait acquérir une légère odeur, en même temps qu'il le met dans un état électrique. C'est de l'électricité négative qui se développe. Ce corps est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur; aussi quand on échauffe un bâton de soufre seulement avec la main, l'inégale dilatation de ses parties suffit-elle pour déterminer promptement des craquements qui annoncent leur séparation; souvent même celle-ci se trouve portée à un point tel que le bâton se rompt dans le point réchauffé. La densité du soufre ordinaire est environ de 1,99; mais en opérant de manière à éviter l'influence de l'air adhérent aux cavités ou aux parois, on trouve 2,087. Son pouvoir réfringent est très-considérable.

La cristallisation du soufre peut s'opérer de plusieurs manières, et les divers cristaux ainsi obtenus ont donné lieu à des remarques d'un haut intérêt, que l'on doit à M. Mitscherlich. La nature, ainsi que nous l'avons dit, nous offre souvent du soufre cristallisé. L'art peut lui donner aussi cette forme par deux procédés essentiellement différents; le premier consiste à dissoudre le soufre dans certains corps, tels que le sulfure de carbone, qui peuvent s'en charger et qui l'abandonnent ensuite peu à peu, soit par leur évaporation, soit par un abaissement convenable de température. Le soufre déposé lentement de cette manière, prend une forme cristalline très-régulière, et fournit souvent des cristaux isolés assez volumineux. On peut encore se procurer du soufre cristallisé par une autre

méthode ; elle consiste à fondre ce corps dans un creuset, et à le laisser refroidir très-lentement. Lorsque la surface est solidifiée, on la perce au moyen d'un fer chaud, et on fait écouler tout le soufre encore liquide. L'intérieur du creuset présente alors une foule d'aiguilles cristallines d'une transparence parfaite ; mais elles la perdent promptement à l'air, et deviennent opaques et très-friables.

D'après M. Mitscherlich, le soufre obtenu par l'évaporation du carbure de soufre sulfuré, cristallise en octaèdres à bases rhombes, dérivant du système prismatique rectangulaire droit, comme les cristaux que l'on rencontre dans la nature. Ceux qui avaient été formés par fusion étaient, au contraire, des prismes obliques à bases rhombes, forme absolument incompatible avec la précédente. C'est là, sans aucun doute, une des belles découvertes de M. Mitscherlich, et lorsqu'elle aura reçu une application plus générale, on peut espérer qu'elle jettera un grand jour sur les dispositions intimes des molécules des corps.

Le soufre fond entre 107° et 109° c. A cette température il est très-fluide, et conserve sa belle couleur citrine. Il conserve ces caractères jusque vers 140° c.; mais lorsqu'on a dépassé ce terme, il offre des phénomènes curieux. A 160° c., par exemple, il commence à s'épaissir, sa teinte devient rougeâtre, et si l'on continue à le chauffer, il finit par acquérir une consistance telle qu'on peut renverser le vase qui le contient sans que la matière change de place. C'est entre 220° et 250° que le phénomène est le plus marqué; au delà, et surtout vers le point où il entre en ébullition, le soufre reprend quelque fluidité ; mais il ne perd pas la couleur rouge-brun que la chaleur lui a fait acquérir, et ne reprend pas la fluidité qu'il avait à 109°. Du reste, ramené par le refroidissement à cette température, il redevient fluide ; chauffé de nouveau, il s'épaissit, et ainsi de suite indéfiniment ; ce qui prouve que ce phénomène n'est pas dû à une altération chimique.

Le point d'ébullition du soufre ne doit pas être éloigné de 400° c.

195. Il est sans doute bien remarquable que par une élévation de température, on puisse épaissir le soufre ; mais les phénomènes que nous allons exposer ne sont pas moins singuliers.

Lorsqu'on refroidit subitement le soufre fluide, il devient cassant, tandis que le soufre épais soumis au même traitement reste mou, et d'autant plus que sa température est plus élevée. Voici le détail de quelques expériences à ce sujet:

Température.	Soufre chaud.	Soufre refroidi subitement par immersion dans l'eau.
110° c. . .	Très-liquide, jaune.	Très-friable, couleur ordinaire.
140° c. . .	Liquide, jaune foncé.	Très-friable, couleur ordinaire.
170° c. . .	Epais, jaune orangé.	Friable, couleur ordinaire.
190° c. . .	Plus épais, orangé.	Mou et transparent d'abord, mais bientôt friable et opaque, couleur ordinaire.
220° c. . .	Visqueux, rougeâtre.	Mou et transparent, couleur de succin.
240° à 260° c.	Très-visqueux, brun-rouge.	Très-mou, transparent, de couleur rougeâtre.
Point d'ébullition.	Moins visqueux, brun-rouge.	Très-mou, transparent, couleur brun-rouge.

Dans toutes ces expériences, le soufre a été projeté dans l'eau dès qu'il avait atteint la température où l'on désirait l'essayer. Il n'est donc pas nécessaire, bien que tous les ouvrages de chimie indiquent cette précaution, de chauffer le soufre pendant longtemps pour obtenir le soufre mou; tout dépend de la température. La seule précaution à prendre consiste à le couler dans une quantité d'eau assez grande pour que le refroidissement soit subit, et à le diviser en petites gouttes; car si on le coule en masse, l'intérieur se refroidit lentement et repasse à l'état de soufre dur.

Lorsque l'expérience est bien faite sur du soufre porté à 230° et au dessus, on l'obtient si mou et si ductile qu'on peut le tirer en fils aussi fins qu'un cheveu, et de plusieurs pieds de longueur.

Il y a donc un rapport constant entre la température à laquelle s'opère la trempe et l'altération que le soufre en éprouve. Il est fort remarquable sans doute que cette trempe ramollisse le soufre au lieu de le durcir; c'est un exemple à ajouter à celui du bronze, et à opposer aux théories imaginées pour expliquer la trempe de l'acier et celle du verre; c'est encore une circonstance bien singulière que la transparence que conserve le soufre mou, tandis que celui qui durcit devient subitement opaque.

Il est difficile d'assigner une cause à des phénomènes aussi éloignés des modifications habituelles de la matière; toutefois on aperçoit bien nettement comme cause prochaine, le passage à l'état cristallin. Lorsque le soufre cristallise, il devient dur, cassant et opaque; lorsque le refroidissement subit empêche sa cristallisation, il reste mou, transparent, et

conserve cet état particulier jusqu'au moment où il cristallise, ce qui a lieu presque toujours vingt ou trente heures après la trempe.

Il existe sans doute quelque rapport entre ces faits et les observations singulières de M. Thénard sur le phosphore, dont nous dirons bientôt quelques mots.

106. Le soufre mou peut être employé avec succès dans les arts pour prendre des empreintes délicates. Telles sont celles des médailles, des monnaies, des cachets, ou des dessins quelconques en relief et en creux. Comme au bout de quelques jours il reprend sa dureté primitive, les empreintes qu'il fournit peuvent servir à leur tour de matrice pour former des moules d'une grande pureté; ces empreintes s'obtiennent en coulant du soufre chauffé convenablement dans des moules en plâtre. On brunit ensuite la médaille avec de la plombagine qu'on étale au moyen d'une brosse. On trouvera plus loin (124) quelques détails sur ce moulage.

107. Nous avons déjà dit que le soufre peut se volatiliser. On s'assure aisément de cette propriété en chauffant quelques grammes de ce corps dans une cornue de verre; le soufre ne tarde pas à bouillir, et sa vapeur vient se condenser dans le dôme, ou le col de la cornue, sous forme d'une fine poussière; c'est ce que l'on nomme *fleur de soufre.* En continuant l'opération, celle-ci atteint peu à peu le point nécessaire à sa fusion et s'écoule par le bec de la cornue sous forme d'un liquide rouge ou citrin, qui se fige en arrivant dans le récipient.

108. Chauffé au contact de l'air, et à plus forte raison dans le gaz oxigène, le soufre prend feu vers la température de 150° c.; sa flamme est bleue: on sait généralement que cette combustion donne naissance à des vapeurs piquantes. C'est de l'acide sulfureux qui se forme dans ce cas, ainsi que nous allons le voir bientôt quand l'air est sec et en outre un peu d'acide sulfurique, si ce gaz est humide.

109. *Préparation.* On peut diviser en deux les procédés qui fournissent le soufre au commerce. Dans les premiers, on se borne à purifier ce corps, que la nature offre si souvent à l'état isolé et mélangé simplement de matières terreuses; les autres, au contraire, sont fondés sur la décomposition de quelques sulfures métalliques par la chaleur.

110. La purification du soufre naturel se compose en général de deux distillations; la première, grossièrement exécutée sur les lieux de l'extraction ou à peu de distance, a pour objet de rendre le transport moins onéreux; la seconde, faite avec plus de soin sur le lieu de la consommation, amène le soufre à l'état convenable pour ses divers emplois.

La première distillation s'exécute dans un fourneau de galère; c'est un fourneau long, dans lequel on dispose dix à douze pots en terre, sur deux rangs, séparés par un vide de vingt pouces. Ces pots ont environ vingt litres de capacité chacun; ils ont à leur partie supérieure une ouverture que l'on ferme pendant la distillation, et qui sert à charger le soufre et à enlever le résidu. A leur partie superieure et latérale ils portent un bec qui vient se rendre dans un tuyau de terre incliné de deux pouces de diamètre sur quatorze de longueur, au moyen duquel le soufre sublimé s'é-

coule dans un pot de terre percé à son fond, d'où il tombe dans des seaux de bois remplis d'eau ; là il se fige, et on le retire de temps en temps, pour le livrer au commerce. Les pots sont encastrés dans la maçonnerie du fourneau, de telle manière que leur panse, placée dans son intérieur, est exposée à l'action de la chaleur, tandis que leurs deux ouvertures viennent se présenter au dehors du fourneau. On remplit les pots de morceaux de mine, de la grosseur d'un œuf ; puis on lute le couvercle, et l'on chauffe. Le soufre fond, se boursoufle et distille ; mais il entraîne toujours avec lui 12 ou 15 pour $^{0}/_{0}$ de matières terreuses qui rendent une opération mieux dirigée tout à fait nécessaire. La plus grande partie des matières terreuses reste néanmoins dans la chaudière ; on les retire avec des cuillers, et on charge de nouveau. (pl. 8, fig. 1.)

Le soufre ainsi préparé est en morceaux irréguliers, et porte le nom de soufre brut ; on l'amène par une nouvelle distillation à l'état de fleurs de soufre ou de soufre en canon.

111. On fabriquait autrefois le soufre en canon, en fondant le soufre brut dans une chaudière de fonte. On laissait déposer les matières terreuses puis on retirait le soufre surnageant au moyen de cuillers de fer, et on le coulait dans des moules de bois de sapin. (pl. 8, fig. 2.)

On distingue trois variétés de soufre brut. Celui qui se rapproche le plus par sa couleur du soufre en canon ordinaire, est regardé comme le plus facile à purifier par ce procédé. On en trouve qui est d'un jaune foncé ; enfin il y en a d'un jaune-brun. Ces deux dernières variétés paraissent dues à l'emploi d'une chaleur trop forte lors de la fabrication du soufre brut. On pense que le soufre jaune peut sans inconvénient être raffiné à un feu vif, tandis que les deux autres exigent que la température soit ménagée En général on les mélange quand on veut procéder au raffinage par fusion, afin de parvenir plus aisément à un produit uniforme. Il est probable néanmoins que si l'on avait soin de ne couler le soufre que lorsqu'il a une température de 110 ou 115° c., sa couleur serait toujours citrine, quelle que fût du reste celle de la matière première. Car il s'opère au moment du coulage des phénomènes analogues à ceux que nous avons étudiés en parlant de la trempe du soufre. Ces réflexions s'appliquent également au procédé dont nous allons nous occuper.

112. Aujourd'hui cette fabrication s'exécute par un procédé semblable à celui qui fournissait la fleur de soufre, au moyen d'un appareil dont l'invention est due à M. Michel, manufacturier très-distingué de Marseille.

Cet appareil (pl. 8, fig. 3) consiste en une chaudière de fonte faisant fonction de cornue, et une vaste chambre qui sert de récipient. La chaudière de fonte (a) doit avoir 3 centimètres d'épaisseur ; elle doit contenir 7 à 800 kilogrammes de soufre, la charge ordinaire étant de 5 à 600 kilogrammes ; elle repose à demeure sur un fourneau, dont le foyer est en f, et le cendrier en c. Au dessus de la chaudière, la maçonnerie en brique du fourneau forme un conduit qui imite le col d'une cornue. Sur le devant de ce conduit se trouve ménagée une porte en fonte épaisse p, qui sert à extraire les résidus, et à charger le soufre. Cette porte est maintenue au

moyen d'une barre de fer fixée dans deux tenons bien scellés. La vapeur de soufre sortant de la chaudière pénètre au travers du conduit x, dans une chambre *dddd*, sur les parois de laquelle elle se condense en poussière fine; c'est la fleur de soufre. Cette chambre est pourvue de deux soupapes, qui permettent à l'excès du gaz de s'échapper, sans laisser à l'air atmosphérique la faculté de rentrer librement dans l'appareil. Les soupapes ne sont que des plaques de tôle montées sur des cadres de fer.

Au moyen de quelques légères modifications, on peut avec cet appareil produire à volonté du soufre en fleur ou du soufre en bâton. On conçoit en effet que la vapeur, qui s'est d'abord subitement condensée, par le contact des murs froids de la chambre, a dû les réchauffer progressivement : aussi arrive-t-il un terme où la vapeur, au lieu de se solidifier, partage sa chaleur avec le soufre déjà condensé, et le ramène à l'état liquide, en même temps qu'elle y passe elle-même ; d'où l'on voit qu'il est nécessaire, pour obtenir du soufre en fleurs, d'interrompre l'opération à une certaine époque, et que pour se procurer du soufre liquide il convient au contraire de la rendre continue. On conçoit en outre qu'il y aura de l'avantage dans le premier cas à augmenter les dimensions de la chambre, et à les diminuer dans le second. Enfin, pour extraire la fleur de soufre, il faudra nécessairement pénétrer par une porte dans la chambre, tandis que, lorsque le soufre doit être liquéfié, il suffira de pratiquer sur le sol des conduits munis de robinets qui l'amèneront au dehors dans les moules. La porte ne sera ouverte, dans ce cas, que pour les nettoyages et les réparations intérieures. Cette porte se fait aussi en fonte épaisse ; elle doit être scellée et lutée avec soin.

Tel est, en effet, l'ensemble des modifications que ces appareils éprouvent.

En distillant 100 kilogrammes de soufre par heure, dans une chambre de 64 mètres cubes de capacité, et continuant l'opération jour et nuit, on obtiendra du soufre liquide.

En distillant 100 kilogrammes de soufre par heure, dans une chambre de 320 mètres cubes de capacité, et ne travaillant que de jour, on produira au contraire du soufre en fleurs.

On donne au soufre liquide la forme désignée sous le nom de soufre en canon, en le coulant dans des moules légèrement coniques de bois de sapin mouillés, mais bien égouttés. En se refroidissant dans ces moules, le soufre cristallise, et prend un retrait qui devient sensible, par l'espèce de cavité remplie d'aiguilles confuses que les bâtons présentent toujours vers leur axe, du côté correspondant à la partie supérieure du moule. (pl. 8, fig. 5.)

113. Le plus grave inconvénient que présente cette manière d'opérer est dû à la facilité avec laquelle le soufre s'enflamme. Il peut arriver, et il arrive quelquefois, que la vapeur de soufre mêlée d'air qui occupe la chambre, soit portée à la température de 150° c., suffisante pour l'inflammation du soufre. En ce cas, le grand volume du mélange gazeux, la haute température que la combustion développe, enfin la condensation

subite de toute la vapeur de soufre qui s'est transformée en acide sulfureux, sont autant de causes qui peuvent contribuer à rendre ces détonations énergiques et dangereuses. Le meilleur moyen de les éviter consisterait, ce me semble, à fermer les chambres au moyen d'une soupape semblable à celle que nous décrirons en parlant de la fabrication de l'acide sulfurique en remplaçant l'eau par de l'huile. On détruirait tout l'oxigène de ces chambres en y brûlant du soufre ou du charbon, et on préviendrait le renouvellement de cet air en fermant, au moyen d'une plaque de fonte, la communication entre la chaudière et la chambre, pendant le chargement du soufre et le vidage des résidus. Il y aurait peu de difficulté pour les chambres continues, dans l'emploi de ces moyens; car, une fois dépouillé d'oxigène, l'air de la chambre ne le reprendrait pas de longtemps. Pour les autres, il serait moins aisé d'en faire l'application.

114. Ces détonations qui se répétaient assez souvent, il y a vingt ans, sont devenues tellement rares aujourd'hui, qu'elles sont pour ainsi dire inconnues des fabricants. Je ne sais si on peut expliquer le fait, car la seule modification notable qu'on ait introduite dans la marche de l'opération, consiste en une décantation préliminaire, qu'on fait éprouver au soufre destiné à la distillation. Celle-ci a pour objet apparent de rendre le soufre assez pur pour qu'on ne soit pas obligé de vider le résidu à chaque distillation. Les ouvriers chargés de nettoyer la chaudière, restant exposés à l'action de l'acide sulfureux pendant quelques minutes, se trouvent très-incommodés. On a même imaginé un système d'alimentation qui mérite d'être connu. La fumée du combustible placé sous la chaudière de distillation, au lieu de monter directement dans la cheminée, va circuler autour d'une grande chaudière ouverte où l'on place le soufre brut. Celui-ci se liquéfie, et les matières étrangères qu'il contient se déposent. Du fond de la chaudière de distillation, part un tuyau qui vient traverser la chaudière de décantation dans toute sa hauteur. La portion du tuyau qui traverse ainsi la masse de soufre à décanter, est munie de tubulures à soupape placées à différentes hauteurs, qui permettent de faire arriver dans la chaudière à distillation toutes les portions du soufre décanté, successivement. Cette disposition permet, comme on voit, de fabriquer plus vite, puisque le soufre peut toujours être maintenu bouillant dans les chaudières; elle économise une grande quantité de combustible, et enfin elle rend les nettoyages de chaudière bien plus rares. Les chaudières de distillation durent en outre plus longtemps, étant moins encrassées et prenant par suite une température moins élevée et plus uniforme.

Quant à l'influence de la décantation préalable sur les détonations, voici comment on pourrait s'en rendre compte : le soufre brut soumis à la distillation dégage une assez grande quantité d'acide hydrosulfurique, ainsi qu'une matière huileuse analogue au naphte; il laisse pour résidu de la silice, du sulfure de fer, du carbonate de chaux et une sorte de bitume. (*Vauquelin*, *Ann. de ch.*, t. 25, p. 50.) Il n'est pas improbable que la présence de l'acide hydrosulfurique et de la vapeur huileuse dans

les chambres ait contribué pour beaucoup aux détonations. La décantation qu'on fait éprouver aujourd'hui au soufre aurait, outre les avantages déjà signalés, celui de débarrasser le soufre brut de l'huile qui, en passant à l'état de vapeur, ou en se décomposant de manière à former de l'acide hydrosulfurique, contribue à rendre l'atmosphère des chambres détonante (1).

Quoi qu'il en soit de la cause qui a rendu les détonations moins fréquentes, nous indiquerons les époques de l'opération où elles sont à craindre, en supposant que l'on distille du soufre non-décanté, tout en recommandant d'effectuer cette décantation avant la distillation.

115. Dans les deux opérations que nous allons décrire, on effectue une véritable distillation, mais la température du récipient ne doit pas atteindre 107° c. lorsqu'on veut se procurer du soufre en fleurs, et doit au contraire dépasser un peu ce terme, si l'on veut obtenir du soufre liquide.

Supposons qu'on ait pour objet la fabrication des fleurs de soufre. La chaudière étant chargée, les portes lutées avec de la terre et les soupapes jouant librement, on peut commencer le feu. Le soufre brut contenant de l'eau en quantité plus ou moins grande, celle-ci se volatilise à 100°, et l'on entend une espèce d'ébullition. Ce bruit cesse bientôt; à 107° le soufre se liquéfie, et lorsqu'il est parvenu à 150°, sa surface, exposée au contact de l'air s'enflamme. Mais bientôt cette combustion s'arrête, l'air en contact avec le soufre se trouvant dépouillé d'une partie considérable de son oxigène et chargé d'une quantité proportionnelle d'acide sulfureux. Au moment où le soufre s'enflamme, les soupapes sont soulevées et des vapeurs acides se précipitent hors de la chambre avec plus ou moins de rapidité. On peut alors augmenter le feu et le pousser jusqu'à ce que le soufre entre en ébullition. A partir de cet époque, il faut maintenir un feu doux, afin que la vapeur de soufre n'afflue pas en quantité trop considérable dans la chambre et que sa condensation sur les parois soit subite. On reconnaît que la température est assez élevée en observant celle de la plaque de fonte qui ferme l'ouverture placée au dessus de la chaudière. Elle doit être assez chaude pour enflammer les fragments de soufre qu'on y place. On s'aperçoit que l'opération est terminée, lorsqu'en plongeant une baguette de fer dans la chaudière, au moyen d'un trou pratiqué à la porte de fonte, elle sort sans conserver l'empreinte du soufre liquide. Il reste un residu qu'on enlève avec une cuiller de fer, après avoir déluté la plaque. On remet une nouvelle dose de soufre et on replace

(1) Le dépôt gris que laisse la décantation possède un éclat métallique; il est connu sous le nom de *crasse de soufre ;* il est si loin d'être débarrassé de tout le soufre, qu'on s'en est servi pendant quelque temps pour la fabrication de l'acide sulfurique. Les distillateurs ne pouvant plus le vendre pour cet usage en ont maintenant des masses énormes dont ils ne tirent aucun parti, sans doute à cause de la presence du bitume, qui gêne pour toutes les industries où on voudrait l'appliquer.

la plaque. C'est là le moment critique pour les détonations; car l'atmosphère de la chambre se compose de vapeur de soufre, d'acide hydrosulfurique, de vapeur huileuse, d'acide sulfureux, d'azote, et d'une quantité variable d'oxigène. Si, pendant la décharge, il ne rentrait pas d'air, ce mélange renfermerait probablement trop peu d'oxigène pour être détonant; mais dès qu'on enlève la plaque, l'air extérieur se précipite dans la chambre; de telle sorte qu'en recommençant la distillation, les phénomènes d'inflammation du soufre se renouvelleront et pourront devenir très-dangereux. Un registre, qui fermerait la communication entre la chambre et l'air extérieur pendant la décharge, pourrait donc être utile. Les mêmes phénomènes, les mêmes observations se représenteront dans les opérations suivantes.

Mais il est impossible que la chaleur latente de la vapeur de soufre cédée aux parois de la chambre, au moment de la précipitation, n'élève pas leur température. Tout l'art consiste à conduire l'opération de telle manière que cet accroissement ne soit pas assez rapide pour porter les murs à 107° c. On réalise cette condition, en interrompant le travail et en laissant ainsi aux parois le temps de se refroidir, soit par le rayonnement, soit par le contact de l'air extérieur. Malgré cette précaution, les parties voisines de la chaudière offrent souvent du soufre fondu; les parois de la chambre elle-même présentent aussi du soufre en petits grains sablonneux, quelquefois même des cristaux de soufre. Il semble qu'on rendrait cette opération plus régulière et plus rapide, en augmentant les moyens de refroidissement. On pourrait, par exemple, faire traverser les chambres par des tuyaux de fonte, qui seraient remplis d'eau froide lentement renouvelée; ce qui permettrait peut-être de réduire la dimension des chambres et de rendre la distillation plus rapide.

Par le procédé ordinaire, la perte est de 18 à 20 p. 0/0. Elle provient en partie de la combustion du soufre, qui se répète souvent, parce que, pour accélérer le refroidissement des chambres, on ouvre de temps en temps les soupapes pendant les heures de repos, afin d'y introduire de l'air froid. Aussi les fleurs de soufre du commerce sont-elles toujours imprégnées d'acide sulfureux ou sulfurique provenant de ces combustions répétées. On les purifie aisément par quelques lavages à l'eau (1).

116. La modification proposée par M. Michel, réduit la perte à 11 ou 12 p. 0/0, et rend la fabrication beaucoup plus rapide. Le soufre étant distillé, se trouve aussi pur que le soufre en fleurs. L'opération est bien plus simple, car au lieu de tous ces moyens si irréguliers de refroidissement pour les chambres, on n'a plus à s'occuper qu'à maintenir au contraire leur température au dessus de 107°, par une célérité dans les distillations, qui est elle-même un bénéfice certain et considérable. Au lieu d'une seule chaudière, on en emploie ordinairement deux ou plusieurs pour une

(1) Lorsqu'on évacue l'air des chambres pour y pénétrer, il est assez chargé d'acide sulfurique en vapeur, pour nuire à la végétation des alentours des fabriques.

même chambre. Cette modification permet de fabriquer plus vite, avec moins de déchet et une mise de fonds moins grande, dans un seul appareil, la même quantité de soufre purifié qui serait produite par deux ou plusieurs appareils à une seule chaudière.

Quand la première chaudière est parvenue au point nécessaire à l'inflammation du soufre, tous les phénomènes déjà décrits se présentent. Le soufflement plus ou moins vif qui caractérise cette époque ayant eu lieu, la distillation s'effectue sans trouble. parce qu'il ne reste plus d'oxigène dans le col de la cornue, où le soufre en vapeur possède la température de 150° c. nécessaire à son inflammation. Mais si la chambre elle-même contient un mélange détonant, on conçoit qu'au moment où la seconde chaudière arrivera à la température de 150°, la détonation faible que produirait l'inflammation du soufre, se communiquant à l'atmosphère de la chambre, se trouvera transformée en une détonation plus ou moins violente. Alors la seule prévoyance possible, celle qui concerne la mobilité des soupapes, pourra bien souvent se trouver insuffisante. Aussi a-t-on vu, dans les premiers temps de l'introduction du procédé, des détonations de cette espèce ébranler les chambres, en soulever le toit et déchirer même les portes de fonte qui ferment les ouvertures.

On fait huit ou neuf chargements avant de procéder au coulage du soufre. Cette suite de distillations est nécessaire pour porter la chambre à la température convenable à la liquéfaction du soufre. On reconnaît qu'elle a lieu lorsqu'en jetant un morceau de soufre par l'une des soupapes, sa chute occasionne un bruit semblable à celui qu'occasionne en général un corps solide tombant dans un liquide. Mieux vaudrait faire usage de quelques thermomètres dont les boules seraient placées dans la chambre et les tiges au dehors. On pourrait reconnaître ainsi, non-seulement, si le soufre se trouve porté au point de fusion, mais encore si ce point n'est pas dépassé de beaucoup. En effet, lorsque ce dernier cas se présente, le soufre au lieu d'offrir, après son refroidissement, la couleur citrine que le commerce demande, prend une teinte brune qui le déprécie aux yeux du consommateur, quoique sa pureté soit réellement la même (1).

117. Le coulage du soufre s'opère d'une manière fort simple; on débouche le conduit extérieur de la chambre, on fond le soufre qui l'obstrue, et le soufre liquide arrive dans les moules. Quand on distille du soufre brut, on a soin de ne pas extraire tout celui que renferme la chambre parce que le bain est recouvert d'une couche d'eau imprégnée d'acide sulfureux et sulfurique, qui ont attaqué les plaques de fonte, ce qui donne au liquide une couleur noirâtre. Les dernières portions de

(1) Cette modification de nuance peut provenir quelquefois de la présence de l'huile qui accompagne tous les soufres bruts, ainsi que les modifications déjà signalées dans ceux-ci (111). Toutes ces questions réclament un nouvel examen.

soufre seraient plus ou moins salies et exigeraient une nouvelle distillation. Comme cette proportion de soufre impur reste constante, quelle que soit la dose du liquide acide, il vaut mieux dans ce cas ne couler à sec que le moins souvent possible (1).

118. Le soufre s'extrait encore de quelques sulfures métalliques; en ce cas, la première opération qui doit donner le soufre brut s'exécute d'une manière différente. Observons d'abord que, dans plusieurs opérations métallurgiques fondées sur le traitement des sulfures, on commence par se débarrasser d'une partie du soufre que ceux-ci contiennent. Tel est le cas pour le traitement du sulfure double de fer et de cuivre dans l'exploitation du cuivre; tel est encore le cas pour la fabrication du sulfate de fer, au moyen du sulfure de fer natif. La séparation du soufre des sulfures de cuivre est tellement liée avec l'exploitation du métal, et si peu productive en soufre, qu'elle se trouvera mieux placée dans la partie de cet ouvrage où nous nous occuperons de l'extraction du cuivre lui-même.

119. Il n'en est pas ainsi du traitement du persulfure de fer; on peut l'exploiter avec avantage pour soufre, tout en liant cette opération avec la fabrication du sulfate de fer. Pour bien comprendre cette exploitation, il suffira de dire ici que le persulfure de fer est très-abondant en beaucoup de lieux, et qu'il est composé de manière que, si on lui enlevait la moitié de son soufre, le fer et le soufre se trouveraient alors dans des proportions telles que si le métal était transformé en protoxide et le soufre en acide sulfurique, il en résulterait du sulfate neutre de protoxide de fer. Or le persulfure de fer natif contient 54 pour 0/0 de soufre : il peut donc en perdre 27 pour 0/0 sans que la fabrication du sulfate en soit contrariée. L'action de la chaleur suffit pour dégager de la combinaison, sinon la totalité, du moins une partie de cet excès de soufre. Nous verrons par la suite que le soufre séparé par la chaleur fait justement les 2/5 de celui que contient le persulfure de fer, c'est-à-dire à peu près 21 ou 22 pour 0/0 de persulfure de fer. Malheureusement on ne peut arriver, même à ce terme, qu'en employant une chaleur capable de fondre le sulfure de fer qui constitue le résidu; circonstance qu'il faut éviter avec soin, car on serait obligé de détruire les appareils de distillation pour le retirer.

L'expérience prouve qu'en se contentant d'extraire 13 à 14 pour 0/0 de soufre, le résidu reste pulvérulent, et par conséquent facile à retirer des appareils.

Ceci posé, l'opération deviendra facile à entendre.

120. Le procédé qu'on y applique est connu depuis longtemps: il est employé en Saxe et en Bohême d'une manière assez générale; mais en France il n'a pris qu'un développement très-restreint et n'y est même en

---

(1) Dans la plupart des fabriques de soufre distillé on a l'habitude maintenant de placer dans la chambre une certaine quantité de soufre simplement décanté, qui se fond aux dépens de la chaleur latente des vapeurs de la portion qu'on distille. Le soufre distillé du commerce est donc réellement un mélange de soufre distillé et de soufre décanté.

usage que depuis peu d'années. Son importation est due à M. Dartigues, l'un de nos plus habiles manufacturiers.

En Saxe et en Bohême (pl. 8, fig. 4) on dispose en travers, dans un fourneau de galère, des tuyaux en terre ouverts aux deux bouts et débordant légèrement l'épaisseur du fourneau. Ces tuyaux sont plus étroits d'un côté, et on les incline dans le fourneau avec une pente d'un pouce, de manière que ce côté soit le plus bas. On place intérieurement au bout le plus étroit et le plus incliné une étoile en terre qui empêche le minerai de descendre, et dont les vides laissent la place nécessaire à l'écoulement du soufre ou au passage de sa vapeur. A cette extrémité, s'adapte ensuite un tuyau de terre qui sert à conduire le soufre dans un récipient contenant de l'eau, où il se condense. Ce récipient est en bois ; il est recouvert d'une plaque en plomb percée d'un trou pour donner passage à l'air dilaté. Ces dispositions faites, on charge le persulfure de fer par l'ouverture large, on ferme celle-ci avec une plaque en terre, on lute les jointures et on procède à la distillation. Par la disposition de l'appareil le soufre peut s'écouler, de sorte qu'une haute température n'est pas nécessaire dans toute l'étendue du tuyau, mais aussi le produit peut se trouver souillé de quelques impuretés.

Chaque fourneau est muni de douze ou vingt-quatre tuyaux. Chacun d'eux reçoit 12,5 kilogr. de minerai, et la distillation dure huit heures.

Dans un fourneau à vingt-quatre tuyaux, on distille donc 63 quint. métr. de minerai par semaine, et l'on retire 8,5 quintaux métriques de soufre. C'est environ 14 p. °/₀, comme nous l'avons déjà dit plus haut.

M. Dartigues, dans sa fabrique située aux environs de Namur, n'a fait d'autre modification à ce procédé qu'en ce qu'il emploie des tuyaux cylindriques et qu'il les place horizontalement. Le travail se dirige de la même manière, du reste. Il charge 25 kilogr. de matière à chaque fois et dans chaque tuyau. Ceux-ci sont au nombre de vingt-quatre dans le même fourneau. La distillation est terminée au bout de six heures. Comme M. Dartigues charge deux fois plus de matière et que la distillation dure moins, il peut traiter 168 quint. métr. par semaine et retirer 22 à 23 quint. métr. de soufre ; il retire aussi 13 à 14 p. °/₀ de soufre seulement, et toujours par les motifs précédemment exposés.

121. On voit que dans toutes ces opérations le soufre retiré fait à peu près le quart de celui que la pyrite contenait. Cette circonstance semble indiquer que le résidu est une combinaison à proportions déterminées, et telle que le persulfure, étant formé d'un atome de fer et de deux atomes de soufre, ce résidu consisterait en deux atomes de fer et trois atomes de soufre ; d'où il suit que ce serait le sulfure correspondant à l'oxide rouge de fer ; d'où il suit encore qu'en peroxidant le fer et acidifiant le soufre, il pourrait en résulter du sulfate neutre de peroxide de fer. Nous verrons plus tard comment il se fait que ce résidu par son exposition à l'air donne néanmoins du sulfate de protoxide de fer en abondance.

122. L'extraction du soufre par le procédé que nous venons d'examiner est facile. Cependant comme il est nécessaire pour qu'elle se fasse avec

profit, qu'on puisse se procurer des tuyaux de terre de bonne qualité, du combustible à bas prix et du persulfure de fer en abondance, son application se trouve fort restreinte. Il est peu de pays où le prix du soufre soit assez élevé pour qu'on puisse songer à établir une fabrication de ce genre, si l'on n'est favorisé par les circonstances que nous indiquons. Mais partout où l'on trouve réunis le charbon de terre, une bonne argile et de la houille, l'exploitation doit être avantageuse, même dans les moments où le commerce maritime est libre et où les arrivages de soufre se font avec facilité.

On conçoit que le soufre ainsi préparé pourrait être pur dès la première opération. Dans le cas contraire, il faudrait le soumettre à une nouvelle distillation qui se ferait alors dans l'appareil de M. Michel précédemment décrit.

123. *Usages*. Personne n'ignore que le soufre est employé pour rendre les allumettes plus faciles à enflammer. Son bas prix permet de l'appliquer à cette fabrication, et il faut ajouter que peu de matières seraient propres à remplir le même but. Une allumette doit être garnie d'un corps peu altérable à l'air, inflammable à une basse température et capable d'enflammer le bois. Ces trois conditions, indépendantes du bas prix de la matière, seraient difficiles à rencontrer dans tout autre corps. Il faut remarquer en effet que si le soufre ne se transformait pas entièrement en acide sulfureux gazeux et qu'il produisît au contraire en brûlant un acide solide, par exemple, ce dernier encroûterait le bois et en empêcherait par là la combustion. C'est ce qui arrive souvent lorsqu'on se sert de briquets phosphoriques.

La préparation des allumettes est très-facile. On les dispose en paquets. et on plonge les deux bouts de ceux-ci dans du soufre fondu. Chaque allumette emporte une gouttelette de soufre, qui se solidifie par le refroidissement.

124. On emploie le soufre pour faire des moules ou pour prendre des empreintes. A cet effet, si l'on se propose de prendre en soufre l'empreinte d'une médaille, il faut huiler celle-ci, l'essuyer légèrement, puis l'entourer d'un ruban de plomb ou lui construire un petit rebord en cire. Enfin on coule dans la petite caisse qui en résulte, et dont l'une des faces de la médaille fait le fond, du plâtre très-pur et bien fin, gâché clair. Il faut avoir soin d'agiter bien doucement le plâtre pour éviter d'introduire dans sa masse des bulles d'air, qui risqueraient de dénaturer l'empreinte. Lorsque le plâtre est solidifié, il se détache aisément de la médaille, et l'on a un moule en creux. Par une manipulation analogue et en versant sur ce moule du soufre fondu, on se procure des empreintes exactement semblables à la médaille elle-même. On conçoit que l'inverse peut se faire aussi, et qu'en coulant du soufre sur la médaille huilée on obtient des empreintes en creux, qui fourniront à leur tour des plâtres en relief. Il faut remarquer que le soufre en se solidifiant se contracte et que le plâtre au contraire se gonfle; d'où il résulte que lorsqu'on tire des empreintes de plâtre, sur soufre ou de soufre sur plâtre les altérations du modèle produites

par l'un des corps sont corrigées par l'antre. Ce qui n'aurait pas lieu, si l'on ne se servait que du plâtre et qu'on tirât toujours plâtre sur plâtre.

Le soufre est employé pour sceller le fer dans la pierre.

Il fournit par sa combustion l'acide sulfureux, et par des moyens particuliers l'acide sulfurique lui-même.

On le combine avec la potasse ou la chaux pour faire des sulfures qui sont employés dans la médecine; en l'unissant au mercure, on forme le cinabre.

Enfin, et cet usage n'est pas le moins important, il entre dans la composition de la poudre à canon.

Nous reviendrons sur toutes ces applications.

ACIDE HYDROSULFURIQUE.

125. *Propriétés*. L'acide hydrosulfurique est un gaz sans couleur, d'une odeur et d'une saveur semblables à celle des œufs pourris et véritablement insupportables par leur fétidité. Sa densité est de 1,1912. Il éteint les corps en combustion; il rougit légèrement le tournesol. Comprimé et refroidi, il se liquéfie.

Ce gaz est tellement délétère qu'un verdier périt sur-le-champ dans une atmosphère qui en contient $\frac{1}{1500}$ seulement. La présence de $\frac{1}{800}$ de ce gaz dans l'air suffit pour faire périr un chien de moyenne taille; enfin un cheval mourrait au bout de quelque temps dans un air chargé de $\frac{1}{250}$ de ce gaz. Les accidents que ce corps peut causer se répètent assez souvent dans les laboratoires, quelque prévenu que l'on soit de sa dangereuse activité. On pourrait avec quelque soin les éviter toujours. Du reste, l'action du chlore sur le gaz hydrosulfurique est tellement prompte qu'on peut se servir très-avantageusement de ce gaz pour prévenir ou détruire les effets fâcheux de ce dernier.

Une chaleur rouge fait éprouver au gaz hydrosulfurique une décomposition partielle. De l'hydrogène et du soufre se trouvent mis à nu. L'oxigène ou l'air secs sont sans action sur lui à la température ordinaire; mais à une température rouge, le mélange s'enflamme et il se forme de l'eau du gaz acide sulfureux et toujours un peu d'acide sulfurique. Si le gaz oxigène se trouvait en quantité trop faible, il se formerait encore de l'eau; mais il y aurait un dépôt de soufre. C'est ce qui arrive presque toujours quand on enflamme le gaz contenu dans une éprouvette et qu'il doit prendre l'oxigène à l'air ambiant. Le renouvellement de l'air est toujours trop lent pour que le soufre soit entièrement brûlé, et dans ce cas on a tout à la fois de l'eau, du gaz sulfureux et du soufre.

Le gaz hydrogène sulfuré brûle avec une flamme bleue qui rappelle celle du soufre lui-même.

Le chlore, le brôme et l'iode décomposent tout à coup le gaz hydrosulfurique. Il se forme, suivant les proportions, des acides hydrochlorique, hydrobrômique et hydriodique et un dépôt de soufre, ou bien les mêmes acides et des chlorures, brômures et iodures de soufre. Le chlore

exerce son action d'une manière si prompte, que le meilleur moyen de désinfecter l'air chargé de gaz hydrosulfurique consiste à faire une fumigation de chlore ou bien même à répandre un peu de solution aqueuse de chlore sur le sol. La purification de l'air est subite.

126. *Composition.* Le gaz acide hydrosulfurique contient un volume de gaz hydrogène égal au sien. On le démontre en traitant ce gaz au moyen de l'étain métallique dans une cloche courbe. Le gaz mesuré étant introduit dans la cloche, on y porte quelques grammes d'étain que l'on chauffe presque au rouge cerise pendant une demi-heure. En général, tout le gaz est alors décomposé, et il ne reste que de l'hydrogène pur. L'étain s'est transformé en partie en protosulfure d'étain, qui reste mêlé à l'excès d'étain employé.

Or, la densité du gaz hydrosulfurique étant égale à 1,1912, si on en retranche celle de l'hydrogène 0,0688, il restera 1,1224 pour le poids du soufre. En supposant que le poids de l'atome du soufre soit égal à 201,16, la densité de la vapeur de ce corps devrait être égale à 2.2650, dont la moitié est 1,1325, nombre sensiblement égal au précédent. D'où il faut conclure que l'acide hydrosulfurique est formé de

1 at. soufre	201,16 ou bien	94.176
2 at. hydrogène	12,48	5,824
2 at. acide hydrosulfurique	213,64	100,000

On voit que la composition de ce gaz est supposée semblable à celle de la vapeur d'eau, c'est-à-dire de 1 vol. de gaz hydrogène et 1/2 vol. de vapeur de soufre condensés en un seul volume.

Cette composition peut être rigoureusement conclue d'une autre considération. Lorsqu'on traite les protosulfures de quelques métaux tels que le sodium, le potassium, etc., par de l'eau et des acides puissants, et en particulier par l'acide sulfurique, l'eau est décomposée et il se forme des sulfates de protoxide de potassium ou de sodium, en même temps qu'il se dégage de l'acide hydrosulfurique pur. Or, les protosulfures indiqués contenant 1 at. de métal et 1 at. de soufre, et les oxides qui se produisent étant formés de 1 at. de métal et de 1 at. d'oxigène, il faut bien que les deux atomes d'hydrogène, provenant de l'eau décomposée, se soient unis à l'atome de soufre contenu dans le sulfure pour produire le gaz acide hydrosulfurique.

127. *Métaux et acide hydrosulfurique.* La plupart des métaux agissent sur ce gaz à la manière de l'étain, c'est-à-dire qu'à une température plus ou moins élevée, ils s'emparent du soufre en mettant le gaz hydrogène en liberté.

Le potassium et le sodium agissent tout autrement. Non-seulement ils s'emparent du soufre nécessaire pour se transformer en protosulfure, non-seulement ils dégagent précisément autant de gaz hydrogène qu'ils en produiraient en décomposant l'eau pour se transformer en protoxide, mais encore les protosulfures, ainsi produits, absorbent du gaz hydrosulfurique non décomposé. Cette quantité absorbée sans altération est précisé-

ment égale, du moins pour le potassium, à celle qui a été décomposée; de telle façon qu'il en résulte un composé ainsi formé :

1 at. potassium 1 at. soufre	}	= 1 at. protosulfure de potassium.
2 at. hydrogène 1 at. soufre.	}	= 2 at. acide hydrosulfurique.

D'après les idées actuelles, ce composé découvert par MM. Gay-Lussac et Thénard doit être considéré comme un hydrosulfate de sulfure de potassium, ce dernier corps jouant le rôle de base dans beaucoup de circonstances.

128. *Acides et gaz hydrosulfurique.* Bien que le soufre ait pour l'hydrogène une assez grande affinité, cependant comme il ne peut décomposer l'eau à aucune température, que l'oxigène, au contraire, lui enlève aisément l'hydrogène, même à la température ordinaire, par l'intermède de l'eau, on peut concevoir que les acides oxigénés exerceront sur lui une influence plus ou moins rapide; les hydracides au contraire ne l'altéreront pas.

Les acides chlorique, brômique et iodique détruisent en effet subitement le gaz hydrosulfurique. Il en résulte sans doute d'abord de l'eau, du soufre et du chlore, du brôme ou de l'iode; mais ces derniers corps réagiraient ensuite à leur tour sur le soufre, ainsi que nous le verrons plus loin si l'action avait lieu hors de l'influence de l'eau.

Quant aux autres acides, nous examinerons leurs réactions successivement à mesure que nous apprendrons à les connaître eux-mêmes.

129. *Preparation.* Dans les laboratoires le gaz hydrosulfurique se prépare en traitant à chaud le sulfure d'antimoine par l'acide hydrochlorique liquide. On emploie un appareil semblable à celui qui sert à produire le chlore (pl. 4, fig. 13 ou 2.) On place le sulfure d'antimoine pulvérisé dans le ballon, on y verse ensuite cinq ou six fois autant d'acide hydrochlorique liquide et l'on recueille le gaz sur l'eau ou le mercure. On juge qu'il est pur lorsqu'il est complètement absorbé par une dissolution concentrée de potasse. Il faut chauffer doucement le ballon, afin d'éviter le boursouflement des matières qui aurait lieu sans cette précaution.

Lorsqu'on veut se procurer le gaz hydrosulfurique dissous dans l'eau, on peut faire usage du même procédé. Alors le ballon est mis en communication avec une série de flacons de Woulf. Le premier d'entre eux contient un peu de sulfure de potassium en dissolution, afin que s'il se dégageait de l'acide hydrochlorique, celui-ci fut absorbé et remplacé par du gaz acide hydrosulfurique. De cette manière les flacons suivants ne reçoivent que du gaz acide hydrosulfurique pur. On les remplit d'eau bouillie de manière à ne laisser qu'un cinquième de leur capacité vide, afin d'éviter le plus possible la présence de l'air. Le dernier flacon doit être rempli d'une forte dissolution de chlorure de chaux qui détruit tout à coup le gaz hydrosulfurique non absorbé par l'eau.

Ce qui se passe dans la production du gaz hydrosulfurique par ce procédé est facile à concevoir. Le chlore de l'acide hydrochlorique s'empare de l'antimoine et forme du chlorure d'antimoine, tandis que l'hydrogène de cet acide se combine avec le soufre pour donner naissance à l'acide hydrosulfurique. Voici l'expression des produits employés et formés, en atomes :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 sulfure d'antimoine	2216,38	6 acide hydrosulfurique	640,92
12 acide hydrochlorique	1365,36	2 chlorure d'antimoine	2940,82

150. Pour préparer d'une manière simple et économique l'acide hydrosulfurique, il faut toujours traiter des sulfures métalliques par l'acide hydrochlorique ou sulfurique. Les sulfures dont on s'est servi jusqu'à présent sont le sulfure d'antimoine et le protosulfure de fer. Le sulfure d'antimoine donne, comme on vient de le voir, de l'acide hydrosulfurique très-pur; mais il a l'inconvénient de ne pouvoir être entièrement décomposé que par l'acide hydrochlorique très-concentré, à la température de l'ébullition. Le protosulfure de fer obtenu par la voie sèche est attaqué par l'acide hydrochlorique et par l'acide sulfurique de force moyenne; mais l'action de ces acides est lente, lors même qu'on la favorise par la chaleur et qu'on réduit le sulfure en poudre très-fine.

MM. Thénard et Gay-Lussac ont substitué à ce sulfure le volcan de Lémery; c'est un composé qu'on prépare en faisant une bouillie de limaille de fer, de soufre en fleurs et d'eau. Cette pâte, abandonnée à elle-même, se transforme promptement en protosulfure de fer hydraté. L'acide sulfurique délayé de quatre fois son volume d'eau dégage l'acide hydrosulfurique de ce composé avec une grande facilité. Ce moyen est très-bon et ne laisserait rien à désirer s'il était possible de se procurer aisément de la limaille de fer pure et très-fine; mais celle que l'on trouve dans le commerce étant presque toujours rouillée ou grossière, il en résulte dans le premier cas que l'oxide de fer empêche, par son interposition, une partie du fer de se combiner avec le soufre; dans le second cas, que les grains de limaille ne sont pas attaqués par le soufre jusqu'à leur centre, et toujours que la matière donne de l'acide hydrosulfurique très-mélangé de gaz hydrogène, en consommant une grande quantité d'acide sulfurique sans profit. Plusieurs sulfures dont l'emploi ne présente aucun de ces inconvénients sont recommandés par M. Berthier. Ils donnent de l'acide hydrosulfurique très-facilement. Quelques-uns pourraient même servir à préparer cet acide en grand avec beaucoup d'économie, s'il devenait de quelque utilité dans les arts.

151. En chauffant du persulfure de fer ordinaire réduit en poudre avec environ la moitié de son poids de carbonate de soude desséché, on obtient un sulfure double de fer et de sodium, qui entre en pleine fusion à la chaleur rouge. On peut couler ce sulfure sur une pierre ou sur une plaque de fonte froide, et il n'en reste qu'une très-petite partie adhérente au creuset, qui peut ainsi servir à plusieurs opérations. La matière est homogène, la cassure lamelleuse et d'un jaune de bronze foncé. Elle absorbe beaucoup d'eau, et elle forme promptement avec ce liquide une pâte noire qui paraît

d'un vert bouteille foncé sur les bords. En versant de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique sur cette pâte, il s'en dégage sur-le-champ une très-grande quantité d'acide hydrosulfurique, qui provient du sulfure de sodium et d'une partie du sulfure de fer, et il reste une autre portion de ce dernier qui se dissout également dans l'acide sulfurique, et mieux encore dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, mais seulement à l'aide de la chaleur; mais de tous les sulfures, celui qui est le plus propre à servir à la préparation de l'acide hydrosulfurique, est le sulfure de calcium. Il produit une grande quantité d'acide hydrosulfurique; car 100 parties de ce sulfure pur donnent 46,8 de cet acide: il se dissout si facilement et si rapidement dans l'acide muriatique, qu'on peut en quelques instants méme sans avoir recours à la chaleur, obtenir un volume très-considérable de gaz. Le chlorure de calcium qui résulte du traitement de sulfure de calcium par l'acide hydrochlorique, étant extrêmement soluble, reste à l'état liquide, lors même que l'on emploie de l'acide très-concentré; d'où l'on voit que les particules du sulfure sont toujours en contact immédiat avec l'acide, et doivent être attaquées sans difficulté. Enfin on peut se procurer presque partout et à très-peu de frais, le sulfure de calcium, en grande quantité, puisqu'il est peu d'endroits où l'on ne puisse avoir du plâtre ou sulfate de chaux à un prix très-bas; le sulfate de chaux est réduit par le charbon en sulfure de calcium à une température qui n'est pas plus élevée que la chaleur blanche. La seule condition essentielle pour que cette réduction ait lieu complétement, consiste à ramener le sulfate à l'état de poudre presque impalpable. Pour l'usage des laboratoires, on le pulvérise et on le passe à travers un tamis de soie mais si l'on voulait opérer sur de grandes masses, il serait plus économique de le broyer sous des meules et de le bluter. Lorsqu'on se sert de sulfate de chaux ordinaire, contenant toute son eau de cristallisation, il faut le méler avec environ 15 p. o/o de charbon sec en poudre; mais lorsqu'on emploie du sulfate de chaux anhydre ou du plâtre cuit, la proportion du charbon doit étre de 20 p. o/o à peu près; on met le mélange dans les creusets, et l'on chauffe ceux-ci dans des fourneaux à vent pendant une heure ou deux. On peut aussi les placer dans un four à faïence ou dans un four à porcelaine : à la température de ces fourneaux la matière reste pulvérulente et n'attaque pas les creusets, qui peuvent servir indéfiniment. Si l'on voulait préparer du sulfure de calcium en grand, on pourrait, pour se dispenser d'employer des creusets, méler ensemble du sulfate de chaux ordinaire, du charbon et une quantité suffisante de plâtre cuit gâché, pour obtenir une pâte tenace qu'on moulerait grossièrement en briques, et faire cuire ces briques de la même manière que les briques d'argile.

On voit en définitive que pour obtenir l'acide hydrosulfurique pur, il faut faire usage de préférence du sulfure double de fer et de sodium, ou du sulfure de calcium. Si, au contraire, on veut préparer des dissolutions ou des combinaisons d'acide hydrosulfurique, il faudrait choisir

plutôt le proto-sulfure de fer, qui donne lieu à un dégagement de gaz lent et uniforme, lorsqu'on opère à froid, circonstance très-avantageuse lorsqu'il s'agit de dissoudre ou de combiner ce gaz, qui est peu soluble et dont les affinités sont très-faibles.

HYDRURE DE SOUFRE.

132. Le gaz acide hydrosulfurique n'est pas la seule combinaison de soufre et d'hydrogène que nous puissions nous procurer. Il en existe probablement plusieurs autres; mais elles ne sont pas gazeuses, renferment plus de soufre que l'acide hydrosulfurique, et sont peu stables. Parmi celles-ci, il en est une qui porte le nom d'hydrure de soufre. En examinant la théorie de la préparation du gaz acide hydrosulfurique, il sera facile d'entendre comment on se procure cet hydrure. En effet, lorsqu'un sulfure est traité par un acide étendu d'eau et qu'il se transforme en un sel neutre, en même temps que le soufre passe à l'état d'acide hydrosulfurique, il faut pour que la réaction soit nette que le sulfure cède à l'hydrogène autant d'atomes de soufre qu'il absorbe d'atomes d'oxigène pour l'oxidation du métal qu'il renferme. Mais si le sulfure contenait 2 ou 3 atomes de soufre et que le métal n'eût besoin que d'un atome d'oxigène pour s'oxider, les produits obtenus seraient nécessairement différents. On aurait en effet, outre le sel et l'acide hydrosulfurique, 1 ou 2 atomes de soufre en excès. En opérant cette décomposition à froid et avec précaution, ce soufre s'unit aux éléments de l'acide hydrosulfurique, et il en résulte un composé liquide. Or, comme on connaît plusieurs sulfures du même métal et que parmi eux il n'en est qu'un qui puisse fournir de l'acide hydrosulfurique, chacun des autres devrait donner un sulfure d'hydrogène particulier. Toutefois on ne connaît bien qu'un seul de ces sulfures d'hydrogène, c'est celui qui provient de l'action de l'acide sur un sulfure métallique contenant cinq fois autant de soufre que le sulfure qui donnerait du gaz acide hydro-sulfurique pur.

133. *Composition.* D'après ce qui précède, l'on voit que l'hydrure de soufre ordinaire se compose de 2 atomes hydrogène et 5 atomes soufre, ou bien 2 atomes acide hydro-sulfurique et 4 atomes soufre, c'est-à-dire :

2 at. hydrogène	12,48	ou bien 1.25
5 at. soufre	1005,80	98.77
	1018.28	100.00

134. *Préparation.* Le moyen le plus commode à employer pour préparer ce corps, consiste à dissoudre dans l'eau 1 atome de protosulfure de potassium, à y ajouter 4 at. de soufre en fleurs et à élever la température de la dissolution en l'agitant de temps à autre, jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous. On laisse refroidir le liquide, puis on le verse goutte à goutte dans une éprouvette contenant de l'eau mêlée d'une quantité d'acide hydrochlorique, telle, que lorsque tout le potassium sera transformé en chlorure, il reste encore un excès assez grand d'acide. A mesure qu'on verse la dissolution de sulfure, il faut mêler les liqueurs. Il se dégage à

peine quelques traces d'acide hydrosulfurique et il se précipite un liquide huileux qui se rassemble au fond de l'éprouvette, c'est l'hydrure de soufre. Lorsqu'il est rassemblé on le sépare de la dissolution saline surnageante, on le place dans un flacon à l'émeri, qu'on renverse et que l'on conserve dans un endroit frais.

Voici les produits de cette réaction :

1 potassium 5 soufre	= 1493,71	1 chlorure de potassium	9,50,55
4 acide hydrochloriq.	455,12	1 hydrure de soufre	1018,28

155. *Propriétés*. L'hydrure de soufre est un corps peu connu. Il est liquide à la température ordinaire ; son odeur et sa saveur ressemblent à celle des œufs pourris. Il est plus lourd que l'eau et paraît insoluble dans ce liquide. Il s'enflamme par le contact d'un corps en combustion et se transforme en eau et acide sulfureux. Abandonné à lui-même, à la pression ordinaire, il se décompose en acide hydrosulfurique qui se dégage et en soufre qui se dépose sous forme de grumeaux gris. Ces effets sont plus prompts si l'on élève la température. Quand on l'enferme dans un flacon bien bouché, une portion se décompose toujours, mais la pression exercée par l'acide hydrosulfurique dégagé, préserve le reste d'altération.

La propriété la plus remarquable de ce corps consiste dans la stabilité qu'il acquiert par le contact des acides puissants. Il y a sous ce rapport un rapprochement singulier à faire entre le protoxide d'hydrogène et l'hydrure de soufre, qui est véritablement du persulfure d'hydrogène. Il est probable qu'une comparaison attentive de ces deux corps ferait découvrir d'autres analogies encore. On sait en effet que les sulfures alcalins le décomposent de même que les oxides alcalins décomposent le peroxide d'hydrogène.

Du reste, il est aisé de prévoir que les acides oxigénés pourront agir plus ou moins vivement sur ce corps en perdant tout ou partie de leur oxigène et en le transformant en eau et en acide sulfureux ou sulfurique. Ces dernières considérations expliquent pourquoi on recommande pour le préparer ou le conserver l'emploi de l'acide hydrochlorique, et pourquoi encore il convient de verser le sulfure qui doit le fournir dans l'acide, de manière que le produit ne soit jamais en contact avec du sulfure non décomposé.

ACIDE SULFUREUX.

156. *Propriétés*. Cet acide est gazeux et incolore; sa saveur est forte et désagréable, son odeur piquante est bien connue, car c'est celle qui s'exhale du soufre qui brûle; il excite la toux, resserre la poitrine et suffoque les animaux qui le respirent : il rougit d'abord la teinture de tournesol, dont il fait passer ensuite la couleur à celle de vin paillet. Sa pesanteur spécifique est de 2,234. Quel que soit le degré de chaleur auquel on l'expose, il n'est point décomposé. Un froid de 20° au dessous de zéro suffit pour le liquéfier; aussi passe-t-il aisément à l'état liquide, si on le

comprime. L'acide sulfureux liquéfié par ces procédés, est incolore; sa densité est de 1,45. Il bout à 10° au dessous de zéro, et produit par son évaporation un froid si considérable qu'un thermomètre dont la boule est entourée de coton mouillé d'acide descend, à l'air libre, à — 57° c., et à — 68°, si on favorise la volatilisation de l'acide en plaçant le thermomètre dans le vide, à côté d'un vase rempli de potasse humectée. Il ne se combine, à aucune température, ni avec l'oxigène pur, ni avec celui de l'air.

L'acide sulfureux n'agit à froid sur aucun corps combustible, excepté peut-être avec le temps sur le potassium et le sodium. Il agit, au contraire, sur un certain nombre de ces corps à l'aide de la chaleur. A une chaleur rouge et même au dessous, l'acide sulfureux est décomposé par l'hydrogène. Il se produit de l'eau; et le soufre est mis en liberté. Si la température n'est pas trop élevée et si le gaz hydrogène est en excès, il se forme en outre de l'acide hydrosulfurique.

Le chlore, le brôme et l'iode sont sans action sur le gaz sulfureux sec; mais avec le concours de l'eau, ces trois corps le font passer subitement à l'état d'acide sulfurique en se transformant eux-mêmes en acides hydrogénés. L'eau est donc décomposée en vertu de la double attraction de l'acide sulfureux pour son oxigène et de ces corps pour son hydrogène.

L'acide sulfureux décompose les acides chlorique, brômique et iodique; il en résulte de l'acide sulfurique et du chlore, du brôme ou de l'iode. L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré secs agissent faiblement l'un sur l'autre; mais par l'intermède de l'eau la réaction est subite. Deux volumes d'hydrogène sulfuré et un d'acide sulfureux se décomposent entièrement, il en résulte de l'eau et du soufre. Au contraire l'acide sulfureux et l'acide hydriodique sont sans action l'un sur l'autre quand ils sont dissous dans l'eau, tandis qu'à l'état gazeux leur décomposition mutuelle s'effectue subitement. Il se produit de l'iode et du soufre, probablement combinés. Il se passe un phénomène semblable entre l'acide sulfureux et l'acide hydrochlorique. Dissous dans l'eau, ils ne s'altèrent point; secs, il se décomposent au contraire très-promptement, du moins lorsqu'on opère sur le mercure. Ces phénomènes singuliers n'ont pas assez attiré l'attention des chimistes pour qu'il soit utile d'en discuter les causes.

137. *Composition.* L'acide sulfureux est formé d'un volume de gaz oxigène et de demi-volume de vapeur de soufre condensés en un seul. On le prouve en brûlant du cinabre dans une cloche courbe contenant 100 parties de gaz oxigène, le mercure est mis en liberté, et il reste 97 ou 98 parties de gaz sulfureux, au lieu de 100 d'oxigène, ce qui tient sans doute à la présence d'un peu d'hydrogène dans le soufre du cinabre. Avec le soufre ordinaire, la perte serait plus considérable. Mais on sait que celui-ci contient toujours de l'hydrogène. Comme les gaz se combinent toujours en rapport simple, on admet que 100 parties d'oxigène en donnent 100 d'acide sulfureux. Ceci posé, la densité du gaz sulfureux étant de 2,234, si on en retranche 1,1026, densité du gaz oxigène, on trouve 1,1314,

nombre bien rapproché de 1,1525, demi-densité de la vapeur de soufre L'acide sulfureux est donc formé en poids de

1 at. soufre	201,16 ou bien	50.14
2 at. oxigène	200,00	49,86
2 at. acide sulfureux	401,16	100,00

138. *Préparation.* Les procédés qu'on emploie pour préparer ce gaz varient beaucoup en raison de l'usage auquel on le destine. On peut néanmoins les réduire à trois principaux. Pour les laboratoires, on l'obtient pur en désoxigénant l'acide sulfurique au moyen de certains métaux. En général, on donne la préférence au mercure, la réaction étant plus facile à modérer. Pour le besoin des arts et dans le cas où l'acide pur n'est pas nécessaire, on enlève l'oxigène à l'acide sulfurique au moyen du bois, ou bien on brûle simplement du soufre au moyen de l'oxigène de l'air. Ce dernier mode, le moins dispendieux de tous, trouve de fréquentes applications dans les arts pour le blanchîment des matières animales, dans la médecine pour le traitement des maladies cutanées, et en particulier de la gale.

Examinons en même temps ces procédés et leurs applications.

139. On obtient, ainsi que nous l'avons dit, le gaz acide sulfureux pur en traitant l'acide sulfurique du commerce par le mercure; il se produit, outre cet acide, qui est toujours gazeux, du proto ou deutosulfate de mercure, qui se précipite en poudre blanche cristalline. Par conséquent, dans cette opération l'acide se partage en deux parties, l'une cède le tiers de son oxigène au mercure, et passe à l'état d'acide sulfureux, tandis que l'autre se combine avec le mercure ainsi oxidé, et donne naissance au sulfate de mercure. Pour exécuter cette opération, on introduit une partie de mercure et six à sept parties d'acide dans un ballon de verre capable de contenir une fois et demie le volume de ces deux matières : on adapte au col du ballon un tube recourbé qui s'engage sous un flacon plein de mercure, et l'on chauffe ensuite la liqueur jusqu'à ce qu'elle commence à bouillir. L'acide sulfureux se dégage. On reconnaît que l'air des vases est expulsé et que l'acide est pur lorsque, mis en contact avec l'eau, il s'y dissout complétement. 30 grammes de mercure produisent facilement plusieurs litres d'acide sulfureux.

Pour établir la théorie exacte de cette opération, il faut considérer deux cas, celui où il se forme du protosulfate et celui où il se produit du persulfate. Voici l'expression des phénomènes dans le dernier.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
2 mercure	1265,8	2 acide sulfureux	401,16
2 acide sulfurique sec	1002,32	1 sulfate de peroxide	1866,96

Dans le premier cas on aurait

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
4 mercure	2531, 6	2 acide sulfureux	401,16
2 acide sulfurique sec	1002,32	1 sulfate de protoxide	3132.76

c'est-à-dire que pour 4 at. de mercure on peut à volonté obtenir 2 ou 4 at. de gaz sulfureux. Le premier cas se réalise en mettant le mercure

en excès, le second, en mettant, au contraire, l'acide en excès. Comme celui-ci est de beaucoup le moins cher, il vaut mieux ne pas le ménager, et les proportions que nous avons indiquées d'abord sont fondées sur la supposition qu'on veut faire passer le mercure à l'état de peroxide.

140. Lorsqu'on veut se procurer l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau, ou bien l'employer à former des sulfites, on décompose bien encore l'acide sulfurique, mais, au lieu de mercure, on emploie de préférence le bois, comme agent de désoxigénation. Le bois agit par son carbone, de telle sorte que l'acide sulfurique employé passe tout entier à l'état d'acide sulfureux et d'acide carbonique. L'appareil le plus convenable est celui représenté, pl. 4, fig. 1; on place dans le ballon des copeaux de bois, on les arrose d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe doucement. Le gaz se dégage en abondance, et, comme avec des doses convenables, l'acide et le bois peuvent se transformer entièrement en acide sulfureux, acide carbonique et eau, on conçoit que l'appareil peut en quelque sorte rester indéfiniment monté. Quand le bois est tout détruit, on en rajoute; quand c'est l'acide qui manque, on en remet; il n'y a donc ni résidu à extraire, ni modification à apporter dans l'ensemble de l'appareil. Le bois agissant ici par son carbone seulement, les produits sont faciles à établir.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 acide sulfurique	501,16	2 acide sulfureux	401,16
1 carbone. . . .	37,66	1 acide carbonique	137,66

Il est évident que l'on perd le tiers de l'oxigène contenu dans l'acide sulfurique, et que si l'on pouvait transformer cette portion elle-même en acide sulfureux, il y aurait le double avantage de se procurer du gaz pur et en outre d'en obtenir davantage. Nous verrons plus loin que le soufre peut transformer, à l'aide de la chaleur, l'acide sulfurique en acide sulfureux en passant lui-même à cet état. Le bas prix du soufre rendrait ce procédé très-applicable si ce corps ne fondait pas à une température plus basse que celle qui est nécessaire à la réaction. Cette circonstance rend l'opération tumultueuse et difficile à régler.

Du reste, la présence de l'acide carbonique n'est pas très-nuisible en elle-même. Soit qu'on veuille dissoudre le gaz sulfureux dans l'eau, soit qu'on ait pour objet de le combiner avec des bases salifiables, l'expérience prouve que le gaz carbonique, absorbé d'abord par l'eau, ou les bases salifiables, est chassé ensuite à mesure que le gaz sulfureux arrive en quantité suffisante pour les saturer. Ainsi lorsqu'on a fait passer du gaz sulfureux en excès, il ne peut vraiment pas rester de gaz carbonique, en dissolution ou en combinaison.

L'expérience prouve encore que le gaz sulfureux est accompagné constamment de quelques traces d'acide sulfurique, qu'on a beaucoup de peine à lui enlever. Aussi doit-on placer dans le premier flacon de Woulf un peu d'eau destinée à laver le gaz, ou mieux une dissolution de sulfite de soude ou de potasse, afin d'arrêter l'acide sulfurique emporté par les gaz. Les flacons suivants contiennent l'eau ou les bases qu'il s'agit de

saturer. On prolonge l'opération jusqu'à ce que le gaz sulfureux traverse l'appareil sans éprouver d'absorption.

141. Enfin, dans le cas où l'acide sulfureux doit être appliqué, soit au blanchîment des matières animales, soit au traitement de la gale, soit à la fabrication de l'acide sulfurique, on le forme toujours en brûlant le soufre aux dépens de l'oxigène de l'air. Nous n'examinerons ici que les deux premiers cas; le troisième trouvera sa place à l'article de l'acide sulfurique lui-même.

142. L'emploi de l'acide sulfureux pour le blanchîment s'effectue en général d'une manière grossière. On dispose une chambre d'une dimension convenable, on y ajuste les perches qui doivent soutenir les étoffes à blanchir; on répare avec soin les fentes du plafond ou des murs, on a soin de carreler le sol, afin d'éviter les fuites ou l'absorption du gaz sulfureux. Les étoffes mouillées étant placées sur les perches, on porte dans la chambre une terrine contenant le soufre allumé. On ferme la porte, on en lute les jointures avec de la terre glaise, et on abandonne l'opération à elle-même. Le soufre se transforme en gaz sulfureux, au moyen de l'oxigène de l'air contenu dans la chambre; cet acide, condensé par l'eau qui mouille les étoffes, réagit sur la matière colorante qu'il s'agit de détruire; enfin un excès d'acide sulfureux, toujours considérable, reste dans la chambre. Au bout de vingt-quatre heures, on ouvre la porte, l'air de la chambre se renouvelle, et tout l'acide sulfureux restant est perdu. Lorsqu'on peut entrer dans la chambre, on enlève les étoffes. On va voir par l'exemple suivant combien ce travail serait susceptible de perfectionnement, si l'on avait une fabrication courante. Nous reviendrons sur ce sujet en parlant du blanchîment des matières animales elles-mêmes. Pour le moment, il suffit d'ajouter que la dose du soufre s'établit d'après le poids de ces matières et d'après leur coloration, qu'on évalue à l'œil.

143. Glauber avait déjà, en 1659, indiqué l'efficacité des bains de gaz sulfureux dans le traitement de la gale; d'autres écrivains avaient reproduit cette idée à diverses époques; mais cet art n'a véritablement pris naissance que dans ces dernières années. En 1813, M. Galès, pharmacien des hôpitaux de Paris, en essaya l'application; mais ses procédés, très-imparfaits, dispendieux et incommodes, auraient été repoussés et oubliés bientôt, si, par un hasard heureux, M. d'Arcet n'eût été conduit à les examiner. Ce savant reconnut promptement les circonstances qui en rendaient l'application difficile ou incommode, et fit établir des appareils d'une perfection qui ne laissait rien à souhaiter. Dès lors, les traitements devinrent faciles, prompts et tellement économiques qu'il importe singulièrement à la santé publique de répandre la connaissance de ces appareils.

En effet, terme moyen, dix fumigations suffisent pour la guérison d'une gale simple; chacune de ces fumigations revient à 4 centimes dans un appareil à 12 places savoir : 1/2 cent pour le soufre et 3 cent 1/2 pour le combustible, et à 5 cent. dans un appareil simple, savoir : 1 cent. pour le soufre et 4 pour le combustible. Le traitement d'un malade revient donc à 40 ou 50 centimes au plus.

La construction des appareils n'est pas coûteuse, car un appareil simple ne coûte que 350 francs, et un appareil à douze places revient à 1500 francs seulement.

Il est hors de doute, maintenant, que ces fumigations sont d'un emploi certain, soit contre la gale, soit contre diverses maladies de la peau. D'ailleurs le système de construction adopté par M. Darcet est tellement bien combiné, que l'on devra l'adopter dans toutes les occasions où l'on voudra soumettre les malades à l'action de gaz on de vapeurs quelconques. Ces considérations nous engagent à donner des détails étendus sur la construction et l'emploi de ces appareils.

144. Les appareils construits à l'hôpital St.-Louis pour le traitement des maladies de la peau, sont au nombre de deux. Je commence par donner l'explication de celui qui ne peut recevoir qu'un individu ; je décrirai ensuite le second, qui est propre à en contenir douze, et qui demande à être décrit avec détail pour bien comprendre le jeu et la conduite de cette grande boîte fumigatoire.

PLANCHE 9.

La fig. 1 représente le plan d'une boîte fumigatoire à une seule place.

a, trou rond par lequel sort la tête du malade.

b c d e, plan du couvercle de la boîte. Ce couvercle s'ouvre à charnière, en partant sur la ligne *b d*, jusqu'à ce qu'il vienne reposer sur le montant *f g*, comme on le voit fig. 4.

h, coupe du tuyau par lequel la fumée du foyer, mélangée aux gaz qui sortent de l'appareil, est portée au dehors de la pièce où se donne la fumigation.

i k, tubes d'appel servant à conduire les gaz contenus dans la boîte, dans le tuyau *h* du foyer ; les clefs que l'on voit aux tuyaux *h i k* sont destinées à régler le tirage de ces tuyaux.

l l, plan des bouchons en tôle qui ferment les deux ouvertures par lesquelles on jette sur la plaque de fonte chaude *m m*, fig. 3 et 4, les matières que l'on veut réduire en gaz, en vapeurs ou en fumée, pour les mettre ainsi en contact avec le malade placé dans la boîte. On voit le détail de la construction de ces bouchons à la fig. 11. La fig. 9 représente un de ces bouchons garni d'un entonnoir à robinet, dont nous verrons l'usage plus bas.

Fig. 2, élévation de l'appareil simple, prise du côté du point M de la fig. 1.

n, tampon bouchant l'ouverture par laquelle on introduit la caisse de tôle, fig. 6, 7 et 8, sur la plaque de fonte *m m*, fig. 3 et 4.

o, porte du foyer qui sert à chauffer la plaque de fonte *m m* et à élever ainsi la température dans la boîte au degré où on le désire.

p, porte du cendrier de ce foyer.

q, marche pour descendre dans la fosse où se trouve placé le foyer.

r, sol de la chambre.

i, élévation d'un des deux tuyaux d'appel destinés à établir un courant dans l'appareil.

h, tuyau général donnant issue au dehors aux gaz sortant de la boîte et à la fumée qui vient du foyer *z*, fig. 3 et 4.

g, appui contre lequel vient se poser le couvercle de la boîte lorsqu'il est ouvert comme en *g*, fig. 4.

1, targette de la porte verticale qui ferme le devant de l'appareil, et par laquelle on y introduit le malade; on en distingue bien la construction en 1, fig. 3.

Fig. 3, coupe de la boîte fumigatoire selon la ligne A B de la fig. 1, et vue du point D de cette planche; on y voit la coupe de la grille du foyer Z, celle de la plaque de fonte *m m*, la coupe de deux trous bouchés par les tampons de tôle *l l*, fig. 1 et la coupe de l'ouverture *n*, qui indique comment on introduit la caisse de tôle sur la plaque de fonte *m m*.

Le tuyau *h* du foyer et les tuyaux d'appel *i* et *k* sont ponctués dans l'intérieur de l'appareil pour faire concevoir leurs dispositions; le tuyau *h* s'appuie à collet sur la plaque de fonte *m*, qui est percée à cet endroit, et y reçoit la fumée du foyer, comme on le voit en *m'*, fig. 2; les tuyaux d'appel se terminent, au contraire, par un double coude dans la boîte même et un peu au dessus du double plancher mobile *x x*, fig. 2 : la partie horizontale de ces tuyaux d'appel pose sur la plaque de fonte qui les échauffe, et détermine ainsi le tirage au moment où commence la fumigation; on voit plus en grand les détails de cette disposition à la fig. 5. Les mêmes lettres indiquent dans cette planche les mêmes objets déjà cités dans la fig. 1; nous y reviendrons d'ailleurs à la description de la fig. 4.

Fig. 4, coupe de l'appareil fumigatoire selon la ligne CD du plan fig. 1; cette coupe est vue du point M de cette même figure.

On voit ici comment la fumée du foyer *z* passe sous la plaque de fonte *m m*, l'échauffe, et se rend ensuite en *m* dans le tuyau de tôle *h*.

v, *v*, *x*, *x*, double plancher porté sur des barres de fer; la partie inférieure de ce plancher est formée d'une plaque de fonte *x x*; la partie supérieure *v v*, est en bon bois de chêne bien assemblé, ces deux planchers sont séparés par des traverses en fer, et le tout est boulonné ensemble; de cette manière le feu ne peut pas prendre au plancher de bois *v v*, qui est séparé du plancher en fonte *x x* par un courant d'air; et le malade posant ses pieds nus sur du bois, n'y éprouve qu'une chaleur agréable.

Ce double plancher est mobile; il ne touche d'aucun côté aux parois de la boîte, et laisse ainsi monter dans l'appareil, de tous côtés, l'air qui s'échauffe en touchant à la plaque de fonte *m m*, et les gaz qui se dégagent des substances que l'on jette sur la plaque *m m* par les trous *l l*, ou que l'on introduit sur cette plaque dans la caisse de tôle S par la porte *n*.

Pour rendre la température égale, autant que possible, dans toutes les parties de l'appareil, et pour y faire de même affluer également les gaz ou vapeurs que l'on administre en fumigations, il faut avoir le soin d'arranger le plancher mobile de manière que l'espace vide qui existe entre

lui et les parois de l'appareil soit d'autant plus petit que l'on s'approche plus du foyer. On voit cette disposition en *u* et *u'*.

a, thermomètre dont la boule est dans l'appareil, et l'échelle au dehors, afin que le malade, placé dans la boîte, puisse voir à quelle température son corps y est exposé.

l, coupe d'un des trous par lesquels on jette les substances dont se compose la fumigation dans la caisse de tôle S.

y, fauteuil à roulettes, servant à introduire les malades paralytiques ou impotents dans l'appareil par la porte qui est en avant, et dont on voit la fermeture en ı fig. 3 et fig. 2.

2, 2, claye en bois à mailles serrées; elle est placée dans le fond de l'appareil et presque verticalement ; elle est destinée à empêcber le malade de se brûler les pieds, en les approchant trop près du tuyau *h*, qui chauffe la boîte en donnant passage à la fumée du foyer *z*.

d e', ligne ponctuée indiquant la place que prend le couvercle horizontal *d* e de la boîte, lorsqu'il est levé et posé contre l'appui *g*.

k, communication latérale du tuyau d'appel *k* avec le tuyau général *h*.

Lorsqu'on veut donner une fumigation au moyen de cet appareil, on opère comme il suit : nous prenons l'appareil froid en bon état, et nous supposons que l'on veuille administrer une fumigation d'acide sulfureux saturé d'eau en vapeur.

On commence par fermer les clefs des tuyaux d'appel *i* et *k* ; on ouvre la clef du tuyau *h*, et on allume le feu sur la grille du foyer *z* ; lorsque l'intérieur de la boîte est convenablement échauffé, ce qu'indique le thermomètre *a'*, on introduit alors le malade dans la boîte, et on ferme la porte du devant de l'appareil ; on abat le couvercle horizontal de manière à faire passer la tête du malade à travers; on lui entoure le cou avec une serviette qui ferme ainsi l'espace vide qui reste entre le cou du malade et les bords du trou *a*; on ouvre les clefs des tuyaux d'appel assez pour que le vide qu'ils produisent dans la boîte n'attire que peu l'air extérieur, et que ce vide soit cependant assez sensible pour que le gaz acide sulfureux ne puisse pas s'échapper de la boîte par les joints, qui se trouvent ainsi pour ainsi dire lutés ; on introduit alors au moyen de la petite main en fer-blanc, fig. 10 du soufre ordinaire réduit en poudre, par un des trous *l*, dont on enlève le tampon. On referme le tampon. Le soufre, qui est tombé sur la plaque *m m*, convenablement échauffé par le feu du foyer *z*, prend feu et produit de l'acide sulfureux, qui se répand dans l'appareil en y pénétrant par l'espace vide qui sépare, comme nous l'avons dit, tout autour et inégalement le plancber mobile *v v x x*, des parois latérales de la boîte. Le gaz tourbillonne autour du malade, et finit par gagner la partie inférieure de la boîte, où il entre dans les tuyaux d'appel *i* et *k*, d'où il est porté dans le tuyau général *h*, qui le jette au debors avec la fumée du foyer *z*. Quant à l'eau en vapeur, on en remplit tout aussi facilement l'intérieur de la boîte : pour cela il suffit de substituer au tampon ordinaire le tampon à entonnoir *l*. fig. 9 ; on l'emplit d'eau, on introduit au dessous, sur la plaque *mm*,

par la porte *n*, une caisse en tôle *s*; on ouvre un peu le robinet de l'entonnoir, et on laisse ainsi tomber l'eau goutte à goutte dans la caisse de tôle chauffée convenablement; l'eau se réduit en vapeur, passe dans l'appareil, se mélange avec l'acide sulfureux, et produit sur le malade qui y est exposé l'effet demandé. On voit que l'on peut donner par le même moyen toute autre fumigation; chacun pourra se représenter aisément les modifications que devrait subir l'appareil propre à fournir les matières qu'il s'agirait de vaporiser.

Lorsque la fumigation est terminée, ou lorsque le malade se sent fatigué et désire sortir de l'appareil, il suffit, pour ne pas répandre l'acide sulfureux dans la chambre, de cesser d'en produire dans la boîte un moment avant la sortie du malade, d'ouvrir les deux trous fermés par les tampons *l l*, de fermer la clef du tuyau *h*, et d'ouvrir au contraire entièrement les clefs des tuyaux d'appel *i* et *k*, la clef du tuyau général *h* étant fermée. Ce tuyau ainsi isolé du foyer demande beaucoup d'air, et oblige l'air de la chambre à entrer dans l'appareil par les deux trous *l*, *l*, et par toutes les fentes de la boîte; cet air se mélange à l'acide sulfureux qui est dans l'appareil; le tout est bientôt entraîné au dehors par les deux tuyaux d'appel *i* et *k*, et la boîte, alors remplie d'air pur, peut s'ouvrir sans craindre de répandre aucune odeur nuisible ou désagréable dans la pièce où se trouve l'appareil.

145. L'ensemble de cet appareil étant compris, il sera facile de saisir la description d'un appareil plus compliqué destiné à douze malades.

PLANCHE 10, FIG. 1. *Plan général de l'appareil.*

a, fosse où l'on descend pour mettre le feu sous la poêle de tôle, et pour introduire dans cette poêle les matières que l'on veut réduire en gaz ou en vapeur.

b c d e, plan de la boîte fumigatoire. On y voit les douze couvercles avec les douze trous par lesquels sortent les têtes des malades lorsqu'ils sont placés dans l'appareil; on distingue la disposition de ferrures. La ligne droite qui coupe les six ouvertures qui sont de chaque côté, indique la projection des bancs sur lesquels s'asseyent les malades lorsqu'ils se placent dans la boîte fumigatoire; on voit en *d* une des rondelles en bois qui servent à élever les malades de petite taille au niveau de la taille moyenne, pour laquelle la boîte a été calculée.

e f g h, plan du tréteau ou appui sur lequel reposent les couvercles de l'appareil lorsqu'ils sont ouverts.

i k, poêles servant à chauffer également l'intérieur de la boîte; ces poêles peuvent être garnis, comme on le voit ici, de bains de sable pour y faire chauffer les boissons ou tisanes pour les malades.

l m n, tuyaux de tôle servant à porter dans la cheminée *p* la fumée des deux poêles *i* et *k*.

o q, tuyaux d'appel en tôle, destinés à porter dans la cheminée *p* les gaz ou vapeurs sortant de la boîte fumigatoire.

r r r r, plan des marches au moyen desquelles on monte sur l'appa-

reil pour y descendre par une des douze ouvertures carrées qui sont pratiquées sur le dessus et qui sont fermées par les douze couvercles à charnières.

s s, plan du poêle qui sert à chauffer la pièce.

FIG. 11. *Élévation générale de la grande boîte fumigatoire, vue de face du point T du plan, fig.* 1.

b c, vue de face du coffre où se placent les malades.

u, Porte du foyer destiné à chauffer la poêle en tôle dans laquelle on volatilise ou brûle les substances que l'on veut donner en fumigations aux malades placés dans la boîte ; la fumée de ce foyer est portée dans la cheminée *p* au moyen d'un conduit qui passe en terre sous l'appareil, et ensuite au moyen du tuyau de tôle *x*, qui va se rendre dans la cheminée générale.

v, porte fermant l'ouverture qui communique à la poêle en tôle dont il vient d'être parlé ; cette porte est munie à sa partie inférieure d'un registre qui se hausse ou s'abaisse à volonté au moyen d'une crémaillère. Ce mécanisme est destiné à introduire au dessus de la poêle et sur toute sa largeur, une lame d'air également épaisse, plus ou moins forte, et qui doit, pour ainsi dire, lécher les substances qui sont exposées dans la poêle à un degré de chaleur que l'on règle à volonté, en faisant plus ou moins de feu dans le foyer qui est au dessous.

y, entonnoir muni d'un robinet ; il sert à introduire de l'eau dans la poêle pour l'y réduire en vapeurs, et saturer ainsi d'eau les gaz ou vapeurs que l'on veut introduire dans la boîte.

r r, vue de face des montants de l'estrade qui sert à entrer dans la boîte.

z z, balustrade qui entoure la fosse *a*.

i k, poêles ordinaires, destinés à chauffer l'intérieur de la boîte.

e f, élévation du tréteau qui sert d'appui aux couvercles lorsqu'on les tient ouverts ; c'est à la barre de bois *e f* que l'on attache les numéros d'ordre qui se trouvent répétés à côté de chacun des porte-manteaux auxquels les malades attachent leurs vêtements lorsqu'ils se déshabillent pour entrer dans la boîte.

a' a', thermomètres dont les boules sont engagées dans l'intérieur de la boîte, et qui servent à régler le feu des poêles et à élever la température au même degré dans toutes les parties de l'appareil.

o', *q'*, conduits en bois qui font *appel* dans la boîte et qui communiquent à la cheminée générale *p* par les tuyaux de tôle o et *q*, où on règle le tirage au moyen des soupapes à tiroir 2 et 3. Ces *appels* communiquent avec l'intérieur de la boîte fumigatoire par des canaux souterrains qui débouchent aux deux extrémités de la boîte et vers le milieu de sa largeur.

PLANCHE X, FIG. 3 *Appareil vu de côté, du point* A *du général,* Fig. 1.

b, *d*, boîte fumigatoire.

i, poêle ordinaire; il y en a un pareil placé à l'autre côté de la boîte comme l'indiquent les fig. 1 et 2.

4, 5, portes pour entrer dans la boîte lorsqu'on ne veut pas y entrer en montant les marches *r r r r*, et y descendant par un des douze couvercles; il y a deux autres portes semblables au côté opposé de la boîte fumigatoire.

r. *r*, *r*, *r*, marches pour monter sur l'appareil et pour y entrer.

z z. balustrade entourant la fosse où sont les fourneaux qui servent à donner les fumigations.

y, entonnoir à robinet au moyen duquel on introduit à volonté de l'eau dans la caisse de tôle où se volatilisent les substances dont on compose la fumigation.

h e, montant du tréteau on de l'appui où viennent s'arrêter les douze couvercles de la boîte; lorsqu'on les ouvre on voit, à travers l'arcade qui est pratiqnée, un des deux thermomètres qui servent à régulariser le degré de chaleur dans l'appareil; le second thermomètre est à l'autre extrémité.

S, Poêle de faïence qni sert à chauffer la pièce en hiver lorsque les deux poêles de l'appareil ne suffisent pas; le tuyau de ce poêle est commun au fonrneau dont on voit la porte en *u*, fig. 2.

o', caisse en bois formant pilastre et servant d'appel pour faciliter la sortie des gaz de dedans la boîte fumigatoire; cette caisse communique au tuyau de tôle o, qui se rend dans la cheminée *p*; 2 représente le bouton de la soupape à tiroir qui sert à fermer plus ou moins l'ouverture de la caisse en bois, et à affaiblir ainsi plus ou moins la force de l'appel.

n, tuyau dans lequel se rénnissent les tuyaux des deux poêles destinés à chauffer l'appareil.

l, tuyau du poêle *k*, fig. 2.

PLANCHE XI, FIG. I. *Coupe horizontale de l'appareil fumigatoire suivant un plan passant au dessous de la couverture et au dessus des bancs, comme il est indiqué par la ligne E F de l'élévation générale*, pl. 10, fig. 2.

Les détails donnés au sujet des planches précédentes suffisent pour bien faire entendre cette coupe. On voit en 6 6, 7 7, la place des deux bancs sur lesquels s'asseyent les malades.

45. 23 et 24 représentent les coupes des quatre portes par lesquelles on peut entrer dans l'appareil, lorsqu'on ne veut pas y entrer par le dessns en montant sur les marches *r r r r*.

17 et 18, ouverture des appels *o' q'*; ces ouvertures, carrées, sont recouvertes d'une toile métallique destinée à arrêter les corps étrangers qui pourraient tomber dans le conduit. On voit au plan, entre ces deux ou-

vertures, les détails des deux tuyaux des poêles qui servent à chauffer l'appareil, et on apperçoit au dessous de ces tuyaux la boîte en bois, sous laquelle arrivent les gaz dont se compose la fumigation. On a aussi ponctué toutes les constructions qui se trouvent placées au dessous du sol.

PLANCHE XI, FIG. 2. *Coupe verticale de la boîte fumigatoire suivant la ligne A B du plan général*, pl. 10, fig. 1.

Nous ne parlerons ici que des détails particuliers à cette coupe; les autres se trouvent suffisamment expliqués dans la description des figures précédentes.

l l l, indiquent la ligne brisée que parcourent les tuyaux du poêle *k* avant d'arriver au tuyau général *n*.

m m m, indiquent la position du tuyau de poêle *i*.

Le tuyau du poêle *i* pénètre en 20 dans le foyer du poêle *k*; mais il est bouché par un tampon en tôle, qui ne s'enlève que lorsqu'on veut nettoyer les tuyaux. Cette opération se fait alors simplement en y passant, du poêle *i* au poêle *k*, d'abord un petit boulet avec une corde, et ensuite au moyen de cette corde une brosse rude, etc.

Il en est de même pour le tuyau de l'autre poêle qui pénètre en 19 dans le poêle *i*, et qui se nettoie par le même moyen.

15, 16, indication des deux canaux souterrains qui s'ouvrent dans l'appareil en 17 et 18; les gaz pénètrent par ces ouvertures 17 et 18 dans les canaux 16 et 15, passent de là dans les caisses en bois formant pilastres *q' o'*, et vont se rendre par les tuyaux *q* et *o* dans la cheminée générale *p*. On voit en 14 comment ces deux tuyaux *o* et *q* sont recourbés en haut pour que le tirage ne soit pas gêné.

L'ouverture des canaux souterrains 15 et 16 ne se fait dans la boîte qu'un peu au dessus du sol, comme on le voit en 17 et 18, afin qu'en balayant dans la boîte, les ordures ne tombent pas dans ces canaux, qui sont en outre recouverts d'une toile métallique, pour empêcher un linge qui tomberait dessus de s'y enfoncer et d'en boucher l'ouverture.

10, coupe du canal souterrain qui conduit dans l'appareil, les gaz qui se dégagent dans la caisse en tôle où se réduisent en vapeur les substances destinées à donner la fumigation; ce canal aboutit au centre de l'appareil sous la caisse renversée 8, 8, et dont on voit les détails, fig. 2 et 3.

11, coupe du canal souterrain, qui conduit dans la cheminée générale la fumée du fourneau dont on voit la porte en *n*, pl. 10, fig. 2.

Fig. 2 A., 8, 8. Plan d'une boîte en bois sans fond, dont on voit la coupe en B. Cette boîte se pose à terre le côté ouvert; en bas le dessus est percé d'un grand nombre de trous inégaux très-petits vers le milieu de la longueur de la boîte, et allant toujours en s'agrandissant à mesure qu'ils se rapprochent des deux extrémités, comme l'indique la fig 2; on voit en 8, 8, fig. 2, que cette boîte se pose en long dans l'appareil fumigatoire. Nous verrons dans la planche suivante comment elle y est disposée.

PLANCHE XI, FIG. 3. *Coupe transversale de l'appareil fumigatoire selon la ligne C D du plan général*, pl. 10, fig. 1.

Nous ne parlerons ici que des détails dont on n'a pas fait mention dans la description des planches précédeotes ; nous renvoyons les lectenrs à la description de ces planches, pour éviter des répétitions longues et fatigantes.

6 et 7, bancs qui sont placés à droite et à gauche de la boîte fumigatoire dans toute sa longueur ; ils servent à asseoir les douze malades qui sont exposés ensemble à la fumigation ; les malades qui sont de taille inégale se placent tous à la même hauteur au moyen de rondelles de bois de diverses épaisseurs qu'ils posent sur les bancs et sur lesquelles ils s'asseyent. On voit ici comment les malades sont placés dans l'appareil lorsqu'on leur administre les fumigations.

9, caisse en tôle où l'on met les substances qui doivent servir à la fumigation ; on les y introduit par la porte *u*, dont nous avons déjà donné la descriptioo détaillée en décrivant la figure de la pl. 10, fig. 2.

10, canal souterrain qui porte les gaz et les vapeurs de la caisse 9 dans l'appareil fumigatoire sous la caisse en bois, fig. 2 A. ; ce canal peut être prolongé à volonté jusqu'en 13, en enlevant la cloison 22, pour y introduire de ce côté de l'eau en vapeur ou toute autre substance vaporisée qui serait jugée nécessaire pour le traitement des malades placés dans l'appareil.

12, foyer où se fait le feu qui sert à chauffer et même à porter à la chaleur rouge, lorsqu'il en est besoin, la caisse de tôle qui est placée dessus ; ce fourneau se charge par la porte *u*.

11, 11, canal sonterraio servant de cheminée au fournean que l'on voit en 12. La fumée du fourneau suit ce canal, passe à travers le poêle S, où elle se brûle ; et les gaz qui en proviennent se rendent dans la chemioée générale *p*, par le tuyau X du poêle S.

n, tuyau général des deux poêles qui servent à chauffer l'appareil ; on voit qu'il se termine par un coude placé dans la cheminée *p*, afin d'en rendre le tirage facile.

k, un des poêles destinés à chauffer l'appareil ; il est vu par derrière ; on voit en avant la coupe des tuyaux croisés des poêles *i* et *k*.

146. Ceci conçu, la marche de l'opération sera facile à saisir.

Nous supposons tout en bon état ; les fourneaux et les poêles de l'appareil sans feu, et tout préparé pour recevoir les malades et commencer l'opération.

Supposons que l'on veuille donner une fumigation d'acide sulfureux : on ferme les registres 2 et 3 qui soot placés au tuyau d'appel *o'* et *q'* ; on allume du feu dans le poêle de faïence S ou dans le fourneau 12 dont la porte est en *u* daos la fosse en planches 5 et 9. L'air s'échauffe et se dilate dans le tuyau *x* et dans la cheminé *p* ; le tirage s'établit, oblige l'air extérieur à pénétrer dans la boîte par toutes les ouvertures, et détermine les différeots courants d'air dont nous parlerons plus bas.

On allume alors sans peine les deux poêles i et k, destinés à chauffer l'intérieur de la boîte fumigatoire; lorsque la chaleur est répandue également dans l'appareil, et qu'elle est portée au degré convenable. On introduit les douze malades, soit par dessus en ouvrant les douze couvercles à charnières, soit par les quatre portes qui sont pratiquées à ses deux extrêmités (1).

Les douze malades s'asseyent sur les bancs 6 et 7, pl. 11, fig. 1 et 3; on abaisse les douze couvercles à charnières, en faisant passer la tête de chaque malade à travers le trou qui est au centre de chaque couvercle, et on lui entoure le cou avec une serviette déployée, qui sert à fermer la partie du trou qui reste ouverte à l'entour du cou du malade (2). On continue le feu dans les poêles i et k pour entretenir la température intérieure constamment au même degré; on ouvre alors la porte V, pl. 10, fig. 2, du fourneau où se mettent les substances que l'on veut administrer en fumigation. On y met du soufre ordinaire en poudre. On referme la porte V, et au moyen de la crémaillère dont il est parlé à la description de la pl. 10, fig. 2, on élève un peu le registre qui est placé vers le bas de cette porte, et on introduit ainsi sur le soufre en combustion une lame d'air plus ou moins forte pour en opérer la combustion d'une manière convenable au but que l'on se propose; dans le même moment on entr'ouvre les registres à tiroir 2 et 3, placés aux appels o', q', pl. 10, fig 2, et on établit ainsi un courant à travers l'appareil. L'acide sulfureux qui se produit dans la caisse de tôle 9, pl. 11, fig. 3, passe avec l'airnon décomposé, et par le canal souterrain 10 arrive en 8 sous la caisse de bois renversée, fig. 2 A. Le gaz sulfureux remplit cette espèce de réservoir et n'en peut sortir qu'en passant par les trous du couvercle, qui par leurs diamètres inégaux, répandent également le gaz sulfureux dans toutes les parties de l'appareil. Les gaz tourbillonnent dans la boîte entourent les malades, agissent sur eux, et sont ensuite entraînés par les appels, qui font le vide dans la boîte, vers les ouvertures 17 et 18, pl. 11, fig. 1 et 2, d'où ils passent dans les appels o' q', et dans les tuyaux o et q, qui les portent dans la cheminée générale p.

147. Les appels o' q' servent donc : 1° à établir un courant dans la boîte; 2° à favoriser ainsi la production des gaz ou des vapeurs dans la caisse de tôle 9, pl. 11, fig. 3; 3° à emporter au dehors ces mêmes vapeurs, lorsqu'elles ont agi sur la peau du malade, et qu'elles sont saturées de la sueur abondante qu'ils perdent; 4° à faire affluer dans la boîte de nouvelles vapeurs qui y viennent remplir le même but.

---

(1) On peut, si l'on veut, soumettre les habits des malades à l'action de l'acide sulfureux pendant le temps que les malades sont placés dans la boîte : pour cela il suffirait d'introduire dans une armoire les vapeurs sortants de l'appareil et d'y placer les habits des malades.

(2) Si l'on voulait soumettre la tête du malade à la fumigation, il faudrait substituer à la serviette dont nous parlons un capuchon en cuir cloué sur le couvercle, et qui se fixerait autour du visage du malade, au moyen d'un ruban à boucle, de manière à lui laisser la face seule exposée à l'air atmosphérique.

Ces appels servent en outre à luter tous les joints de la boîte, et à empêcher les gaz d'en sortir par les fentes des portes et des couvercles, et de vicier ainsi l'air pur que l'on doit respirer dans la pièce où se trouvent les appareils garnis de malades et d'autres malades qui attendent leur tour. Cet effet, qui a été complétement produit, est sans contredit le plus grand avantage que présente l'appareil fumigatoire que nous décrivons. Dans les boîtes construites avant celle-ci, on était obligé, pour empêcher les gaz de sortir par les fentes et de gêner la respiration des malades, de coller du papier sur tous les joints de l'appareil lorsque le malade y était placé, ce qui en cas d'accidents devenait gênant et souvent même dangereux, et qui d'ailleurs pouvait nuire au malade en lui inspirant des craintes et en attaquant ainsi son moral. Dans l'appareil à douze places, les gaz ne peuvent pas s'échapper de la boîte. Cet effet est produit très-simplement, et juste au degré où on le veut par le seul moyen des appels o′ q′, dont on règle le tirage en ouvrant plus ou moins les registres 2 et 3, pl. 10, fig. 2. Si ces appels demandent plus d'air qu'il n'en peut entrer par la fente horizontale ouverte au bas de la porte V, pl. 11, fig. 2, il est évident que l'air de la chambre doit pénétrer dans l'appareil par toutes les autres fentes, pour aller fournir aux appels et rétablir ainsi l'équilibre qu'ils tendent toujours à détruire. On voit qu'en réglant bien le jeu de ces appels, on peut à volonté luter pour ainsi dire tous les joints de l'appareil; c'est ce qui arrive lorsqu'on n'ouvre les registres 2 et 3 que juste ce qu'il faut pour que les gaz ne sortent pas de la boîte par les fentes des portes et des couvercles. Si on faisait le contraire, les gaz sortiraient dans la pièce, ou l'air de la pièce entrerait dans l'appareil: deux écueils également à éviter, puisque dans le premier cas les malades respirent des gaz délétères, et que, dans le second, ils souffrent dans la boîte des courants d'air froid qui s'y établissent.

On s'est servi de ce même moyen pour pouvoir impunément ouvrir entièrement un des douze couvercles de la boîte; pour cela il suffit de fermer la fente de la porte V, pl. 10. fig. 2, d'ouvrir tout à fait les registres 2 et 3, et d'enlever doucement un des couvercles de la boîte fumigatoire; ces deux appels o′ q′ tirent de l'appareil tout l'air qui y pénètre par l'ouverture dont on a enlevé le couvercle, et qui, se précipitant dans la boîte, empêche les gaz d'en sortir.

Cet arrangement a procuré le grand avantage de ne jamais interrompre le jeu de l'appareil tant qu'il y a des malades à traiter. Lorsqu'un des malades se sent fatigué, ou qu'il est resté exposé à la fumigation le temps convenable, on prend les précautions qui viennent d'être indiquées; on ouvre le couvercle de la place où il se trouve, il sort de la boîte, et est remplacé par un nouveau malade, et cela sans arrêter la fumigation, et sans répandre la moindre odeur dans la pièce. Lorsque le nouveau malade est placé, on referme convenablement les registres des appels, on rouvre la fente de la porte V, et on reprend le service comme il a été décrit plus haut.

148. Nous terminerons cette description en indiquant les différentes fumigations que l'on peut administrer au moyen de cet appareil.

On peut donner : 1o des bains d'air sec et chaud ; 2o des bains d'air chaud saturé de vapeur d'eau; 3o des bains d'acide sulfureux ou de tout autre acide sec ou saturé d'eau; 4o des bains d'hydrogène sulfuré, de vin vaporisé et de soufre en vapeur, etc.; 5o des fumigations mercurielles, aromatiques, spiritueuses, etc; en un mot, on peut y administrer facilement toutes les vapeurs et tous les gaz pris un à un, ou mélangés deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, etc.

Nous n'entrerons pas dans de plus grands détails à cet égard, parce que les manipulations nécessaires pour produire ces effets sont familières aux pharmaciens, qui doivent être spécialement chargés de préparer ces différents bains ou ces fumigations, et de les administrer aux malades.

ACIDE HYPOSULFUREUX.

149. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution d'un sulfite alcalin neutre avec du soufre en fleurs, on observe que le sel dissout une quantité de ce corps égale à celle que contient l'acide sulfureux qui en fait partie. Le sel reste neutre, et l'on admet aujourd'hui que l'acide sulfureux, en se combinant avec cette nouvelle dose de soufre, s'est transformé en un acide nouveau, moins oxigéné, que l'on nomme acide hyposulfureux. Cet acide qui, pour la même quantité d'oxigène, contient deux fois plus de soufre, doit être formé de :

2 at. soufre	402.32	on bien	65,80
2 at. oxigène	200,00		33 20
2 at. acide hyposulfureux	602,32		100,00

MM. Herschel et Gay-Lussac, qui en ont examiné les combinaisons, tout en admettant son existence comme acide distinct, ont montré que l'on ne pouvait se le procurer à l'état isolé que pendant quelques instants. En effet, si l'on traite de l'hyposulfite de strontiane en dissolution étendue par exemple au moyen de l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de strontiane insoluble et la dissolution retient l'acide hyposulfureux mis à nu. En filtrant promptement pour séparer le sulfate, on obtient une dissolution qui, limpide et sans odeur d'abord, se trouble bientôt, laisse déposer du soufre et acquiert l'odeur propre à l'acide sulfureux. L'acide hyposulfureux isolé s'est toujours transformé de même en soufre et acide sulfureux, quelque soin qu'on ait pris pour le conserver. C'est un fait remarquable, car les hyposulfites au contraire sont plus stables que les sulfites eux-mêmes.

ACIDE SULFURIQUE.

150. L'acide sulfurique doit être placé au rang des produits les plus précieux pour l'industrie. Comme acide, c'est un des plus puissants que nous connaissions, et ses propriétés sont telles, qu'en général il peut être employé presque partout où il suffit de se servir d'une matière acide quelconque. Son bas prix favorise encore à cet égard, et il est du plus grand intérêt pour tout pays où l'on veut faire prospérer les fabriques, de ré-

duire autant qu'on le peut la valeur des matières nécessaires à sa production. En effet, l'acide sulfurique est employé pour se procurer tous les autres acides, il est indispensable à la fabrication de la soude artificielle; le blanchiment et la teinture en consomment de grandes quantités, et, pour mieux dire, il n'est presque pas d'industrie qui n'entraîne une consommation plus ou moins considérable de cet acide. Si l'on possédait un tableau exact des quantités d'acide sulfurique consommées annuellement dans divers pays ou à diverses époques, il n'est pas douteux que ce tableau présenterait en même temps la mesure précise du développement de l'industrie générale, pour ces époques ou pour ces pays.

Aussi, cet acide, dont la découverte est attribuée à Basile Valentin, chimiste qui vivait vers la fin du quinzième siècle, a-t-il occupé successivement tous les hommes remarquables qui se sont voués à l'étude de la chimie.

Son importance nous engage à l'examiner avec plus de détails que nous n'en avons mis dans l'étude des corps précédents; mais nous n'étudierons pourtant pas son action sur des matières qui seront placées plus loin, dans le plan adopté pour cet ouvrage, afin d'éviter des répétitions inutiles.

On connaît l'acide sulfurique sous trois formes distinctes : 1º pur ou sec; 2º combiné avec une quantité déterminée d'eau, c'est l'acide ordinaire du commerce; 3º à l'état d'acide dit glacial ou fumant, c'est un mélange d'acide pur ou sec et d'acide hydraté ordinaire en proportions variables.

151. *Propriétés de l'acide sulfurique pur.* L'acide sulfurique est solide à la température ordinaire; il se liquéfie pourtant vers le 25e degré c., et entre presque immédiatement en vapeur. Aussi, une fois qu'il a cristallisé, est-il difficile de le fondre de nouveau. On n'y parvient bien qu'à l'aide d'une légère pression. Il cristallise sous la forme d'aiguilles blanches, soyeuses, flexibles et d'un éclat remarquable. Liquide, sa densité est de 1,97 à 20º c. environ; solide, elle serait sans doute un peu plus grande. Une chaleur au dessous du rouge ne fait que le transformer en vapeur; mais au rouge et au dessus il se décompose en acide sulfureux et oxigène. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut employer un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine, et le chauffer fortement avant d'y faire passer la vapeur d'acide sulfurique. On recueille le gaz sur le mercure.

Il est sans action sur l'oxigène et l'air, dont il attire seulement l'humidité avec beaucoup de force. Il répand, en conséquence, d'épaisses vapeurs au contact de l'air, et passe ainsi à l'état d'acide sulfurique plus ou moins hydraté. L'hydrogène, à l'aide de la chaleur, le transformerait probablement en eau et en hydrogène sulfuré. On n'a pas examiné l'action du chlore ni celle du brôme sur lui. Il dissout l'iode en se colorant en bleu verdâtre; il dissout également le soufre, et se colore en brun, vert ou bleu, suivant les quantités relatives d'acide et de soufre, l'acide bleu contenant le moins de soufre, l'acide brun en contenant le plus. Il dissout encore le sélénium et même le tellure. La dissolution de sélénium est d'un beau vert; celle de tellure d'un beau rouge cramoisi. En général, l'eau versée brus-

quement sur ces dissolutions s'empare de l'acide et précipite les corps dissous sans altération. Mais si on les abandonne à l'air et qu'elles attirent peu à peu l'humidité, les corps dissous s'oxident à l'exception de l'iode, et l'acide passe à l'état d'acide sulfureux.

D'après ce que nous avons établi déjà, l'action de cet acide sur l'eau est très-énergique. En effet, lorsqu'on le prend à l'état liquide et qu'on en laisse tomber quelques gouttes dans l'eau, chacune d'elles produit le bruit d'un fer rouge et occasionne presque une petite explosion, tant la chaleur développée est grande et la formation d'un peu de vapeur d'eau subite. On obtient ainsi de l'eau plus ou moins chargée d'acide, et dont la densité est en général d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide et moins d'eau.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide ainsi étendu d'eau, il entre plus ou moins promptement en ébullition, et l'on voit son point d'ébullition augmenter successivement jusqu'à ce qu'il parvienne vers 310° c., terme auquel il reste stationnaire. La liqueur restée dans la cornue peut alors être distillée sans altération. Elle offre tous les caractères d'une combinaison à proportions définies d'acide sulfurique et d'eau. C'est cette combinaison qui constitue l'acide sulfurique ordinaire du commerce. Nous allons en examiner les principales propriétés.

152. *Propriétés de l'acide sulfurique hydraté ordinaire.* L'acide sulfurique hydraté est un liquide oléagineux, bien plus visqueux que l'acide anhydre liquide. Il est pourtant moins pesant, car sa densité à 15° n'est que de 1,848. Il est moins caustique, mais néanmoins il l'est encore assez pour désorganiser promptement toutes les matières végétales ou animales. Tandis que l'acide anhydre bout à 25° c., l'acide hydraté ne bout qu'à 310°; et tandis qu'au dessous de 25° l'acide anhydre est toujours solide, l'acide hydraté ne se congèle qu'à 10 ou 12° c. au dessous de 0° c. Ils rougissent l'un et l'autre la teinture de tournesol avec la plus grande énergie. Ce dernier se décompose par la chaleur en eau, acide sulfureux et oxigène; il se comporte d'ailleurs dans la plupart des cas comme l'acide anhydre, si ce n'est qu'il dissout moins aisément le tellure et le sélénium, et qu'il ne dissout pas le soufre et l'iode même à l'aide de la chaleur. L'iode reste sans action si on élève la température, tandis que le soufre le transforme en acide sulfureux en y passant lui-même.

Il ne fume pas à l'air, mais il en attire vivement l'humidité, à tel point qu'il peut condenser, lorsqu'on l'expose dans un air saturé d'humidité, quinze fois son propre poids d'eau, pourvu qu'on ait soin de prolonger suffisamment l'expérience, et d'agiter de temps en temps le liquide pour en mêler les diverses couches.

153. Lorsqu'on le verse dans l'eau, il dégage beaucoup de chaleur, mais moins que l'acide anhydre. Si on le verse lentement il coule comme un sirop au travers du liquide, gagne le fond du vase, et ne se combine alors que très-lentement avec lui. Mais si l'on agite, la combinaison s'effectue instantanément avec un dégagement de chaleur très-considérable. En mêlant 250 gr. d'acide ordinaire et autant d'eau à la température ordinaire on obtient un liquide à 84° c. Si l'on prend 500 p. d'acide et 125 d'eau, le

mélange peut même s'élever à 105° c., c'est-à-dire au dessus de la température de l'eau bouillante.

Au reste, voici une table des températures produites par divers mélanges d'eau et d'acide sulfurique concentré du commerce. Elle sera utile à consulter dans le cas où l'on aurait de semblables mélanges à opérer, ce qui arrive souvent.

Table des températures produites par le mélange de 5 kilogr. d'eau à 10° c. avec

Acide sulfurique concentré ordinaire aussi à 10° c.	Température du mélange.	Acide sulfurique concentré ordinaire aussi à 10° c.	Température du mélange.
Kilogr.			
0.5	25° C.	7	113
1	37	7.5	116
1.5	43	8	119
2	53	8.5	121
2.5	58	9	123
3	62	9.5	124
3.5	68	10	125
4	75	12.5	130
4.5	85	13.5	129
5	95	15	129
5.5	101	17.5	127
6	105	20	120
6.5	109		

D'après cela on ne sera pas surpris que Lavoisier et Laplace aient trouvé qu'en mêlant 734 gr. d'eau et 979 d'acide hydraté, il se soit produit assez de chaleur pour fondre 1529 gr. de glace.

Enfin mis en contact avec la glace ou la neige, il en détermine rapidement la fusion. Là il se produit de la chaleur par la combinaison de l'eau avec l'acide, et du froid par la fusion de la glace. La température du mélange s'élève ou s'abaisse selon que l'un des deux effets l'emporte sur l'autre. Si l'on prend quatre parties d'acide et une de glace pilée, le mélange s'échauffe, tandis qu'avec 4 de glace pilée et 1 d'acide, il se refroidit assez pour descendre à 20° au dessous de 0° environ.

154. L'acide hydraté que nous considérons ici, peut donc se combiner avec diverses quantités d'eau. A mesure qu'on en ajoute sa densité diminue, et approche ainsi de plus en plus de l'unité; son point d'ébullition s'abaisse de même successivement, et se rapproche peu à peu de 100°; mais jamais on ne peut arriver à l'un ou à l'autre de ces deux termes, ou à plus forte raison le dépasser.

L'acide hydraté peut également dissoudre l'acide anhydre, et alors sa densité augmente et son point d'ébullition s'abaisse rapidement. Mais sa densité ne parvient jamais à 1,97, et son point d'ébullition ne descend pas non plus à 25° c.

155. Il y a, comme on voit, pour l'acide hydraté un terme constant dont le point d'ébullition est à 310° c. En ajoutant de l'eau on donne naissance à des combinaisons plus aqueuses, qui se défont par la chaleur, en eau qui se dégage, et en acide bouillant à 310° qui reste. En ajoutant de l'acide anhydre, on produit au contraire des combinaisons moins aqueuses, qui se défont aussi par la chaleur, mais alors c'est l'acide anhydre qui se volatilise, et l'acide bouillant à 310° reste dans les vases comme dans le premier cas.

La table suivante montre les divers points d'ébullition que peut offrir l'acide ordinaire plus ou moins étendu d'eau. On n'a pas de résultats analogues pour le même acide plus ou moins mélangé d'acide anhydre, mais on est sûr toutefois que la présence de ce dernier abaisse rapidement son point d'ébullition.

Table du point d'ébullition de l'acide sulfurique à divers degrés.

Pesanteur spécifique.	Point d'ébullition.	Pesanteur spécifique.	Point d'ébullition.
1.852	327° centig.	1.757	212° centig.
1.849	318	1.744	204
1.848	310	1.730	198
1.847	301	1.715	194
1.845	293	1.699	190
1.842	284	1.684	186
1.838	277	1.670	182
1.833	268	1.650	177
1.827	260	1.520	143
1.819	253	1.408	127
1.810	245	1.30	116
1.801	240	1.20	107
1.791	230	1.10	123
1.780	224		
1.769	217		

156. S'il existe plusieurs hydrates d'acide sulfurique, c'est du moins l'acide sulfurique ordinaire du commerce qui est le plus stable. C'est aussi celui qui sert en général de point de comparaison ou de départ pour l'examen des propriétés de l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau.

Il est probable en effet qu'il existe plus d'un composé à proportions fixes d'acide sulfurique et d'eau. La chaleur qui se dégage quand l'acide hydraté ordinaire est mis en contact avec ce liquide, indique la formation d'un nouveau composé, et l'on observe en outre que l'acide légèrement étendu se congèle avec une facilité remarquable. Tandis que l'acide ordinaire ne se solidifie qu'à 10 ou 12° au dessous de 0° c.; tandis que l'eau ne se gèle qu'à 0°, cet acide cristallise en prismes très-purs, fort transparents, et quelquefois d'un grand volume, à la température de 4 ou 5° a

dessus de 0. Cet acide convenablement étendu d'eau, qui possède seul cette propriété parmi les nombreux mélanges d'acide sulfurique que l'on peut effectuer, paraît donc constituer une combinaison distincte d'eau et d'acide; mais la chaleur la détruit, et en cela elle est bien moins stable que l'acide ordinaire.

157. *Propriétés de l'acide sulfurique fumant ou glacial de Nordhausen ou de Saxe.* Sous ces divers noms on désigne un liquide formé de proportions variables d'acide sec, d'acide ordinaire et d'acide sulfureux qui s'y rencontre accidentellement. Abstraction faite de l'acide sulfureux, il est facile de se faire une idée des propriétés de ce corps; ainsi il est moins pesant que l'acide anhydre, mais plus que l'acide ordinaire. Il cristallise plus aisément que ce dernier, mais moins facilement que le premier. Il agit sur l'eau avec une force d'autant plus grande qu'il contient davantage d'acide anhydre. Chauffé, il perd l'acide anhydre et l'acide sulfureux, et reste à l'état d'acide ordinaire : exposé à l'air, il y répand des vapeurs blanches dues à la volatilisation de l'acide anhydre qui agit sur l'eau répandue dans l'atmosphère.

Enfin toutes ses propriétés dérivent de celles de l'acide anhydre et de l'acide ordinaire. Il se comporte toujours plutôt comme un mélange que comme une combinaison. S'il en est fait mention d'une manière speciale, c'est que ce corps est employé en teinture, de préférence à l'acide ordinaire, pour se procurer les dissolutions d'indigo.

158. *Composition.* L'acide sulfurique soumis à l'action de la chaleur se transforme, avons-nous dit, en acide sulfureux et oxigène. M. Gay-Lussac, qui a étudié cette décomposition avec le plus grand soin, s'est assuré que ces gaz se trouvaient exactement dans le rapport de 2 vol. d'acide sulfureux pour 1 vol. d'oxigène. L'acide sulfurique est donc formé de :

1 at. soufre	201.16	ou bien	40.14
3 at. oxigène	300.00		59,86
1 at. acide sulfurique	501,16		100,00

L'acide sulfurique ordinaire du commerce est un hydrate parfaitement déterminé. Lorsque sa densité est égale à 1,848 il renferme :

1 at. acide sulfurique sec	501,16	ou bien	81,68
2 at. eau	112,48		18,32
	613,64		100,00

Quant à l'acide hydraté qui cristallise à 4 ou 5° au dessus de 0, Keir a trouvé que sa densité était égale à 1,78. D'après Dalton, l'acide à ce degré contiendrait précisément deux fois autant d'eau que l'acide ordinaire, ce qui ne s'accorde pas avec les expériences d'un assez grand nombre de chimistes, d'après lesquelles l'acide étendu à ce point ne peserait que 1,72 environ. Ainsi, quoiqu'il soit probable que ce caractère indique un composé défini ; néanmoins il reste de l'incertitude sur sa composition réelle.

159. Quand on ajoute de l'eau à l'acide sulfurique, le composé ou le mélange que l'on obtient n'a pas, pour densité, la moyenne de celle de l'eau et de l'acide employés; il y a toujours condensation, et comme celle-ci

varie, on ne peut pas établir de règle générale pour déterminer la force d'un acide sulfurique affaibli quelconque. On a été forcé de faire des expériences sur divers mélanges, et l'on a formé ainsi des tables très-utiles. Il en existe plusieurs, mais nous ne citerons que les résultats de MM. Vauquelin, Darcet et Parkes, la table de M. Dalton ne paraissant pas exacte, et celle de M. Ure n'offrant qu'une répétition de celle de M. Parkes. Ces cinq tables sont les seules que je connaisse; elles sont toutes rapportées à l'acide sulfurique hydraté ordinaire, qui a servi en effet à opérer les mélanges.

Table de la richesse de l'acide sulfurique à divers degrés pour la température de 15° c.

Degrés de l'aréomètre de Beaumé.	Densité de l'acide l'eau étant = 1.	Quantités d'acide sulfur. hydraté ordin. pour 100.	Quantités d'eau pour 100.	Nom de l'observateur.
66°	1.842	100	0	»
60°	1.725	84.22	15.78	Vauquelin.
60°	1.717	82 34	17.66	D'Arcet.
55°	1 618	74.32	25.68	Vauquelin.
55°	1.618	74.32	25.68	D'Arcet.
54°	1.603	72.70	27.30	*Id.*
53°	1.586	71.17	28.83	*Id.*
52°	1.566	69.30	30.70	*Id.*
51°	1.550	68.30	31.70	*Id.*
50°	1.532	66.45	33 55	*Id.*
50°	1.524	66.45	33.55	Vauquelin.
49°	1.515	64 37	35 63	D'Arcet.
48°	1.500	62.80	37.20	*Id.*
47°	1.482	61.32	38.68	*Id.*
46°	1.466	59.85	40.15	*Id.*
45°	1.454	58.02	41.98	*Id.*
45°	1.466	58.02	41.98	Vauquelin.
40°	1.375	50.41	49.59	*Id.*
35°	1.315	43.21	56.79	*Id.*
30°	1.260	36.52	63 48	*Id.*
25°	1.210	30.12	69.88	*Id.*
20°	1.162	24.01	75.99	*Id.*
15°	1.114	17.39	82.61	*Id.*
10°	1.076	11.73	88.27	*Id.*
5°	1.023	6.60	93.40	*Id.*

Table de la richesse de l'acide sulfurique à divers degrés pour la température de 15° c., par M. Parkes.

Densité.	Acide sulfurique ordinaire pour 100.	Densité.	Acide sulfurique ordinaire pour 100.
1.8484	99.009	1.6523	74.626
1.8465	98.037	1.6464	74.074
1.8445	97.087	1.6406	73.529
1.8416	96.163	1.6348	72.992
1.8387	95.238	1.6289	72.463
1.8358	94.339	1.6230	71.942
1.8319	93.457	1.6171	71.428
1.8270	92.509	1.6113	70.921
1.8222	91.743	1.6054	70.422
1.8163	90.909	1.5995	69.930
1.8104	90.090	1.5937	69.444
1.8046	89.285	1.5879	68.965
1.7988	88.495	1.5820	68.493
1.7929	87.719	1.5761	68.027
1.7880	86.956	1.5703	67.567
1.7821	86.206	1.5645	67.114
1.7744	85.470	1.5585	66.666
1.7666	84.745	1.5526	66.225
1 7588	84.033	1.5478	65.789
1.7510	83.333	1.5429	65.359
1.7431	82.644	1.5390	64.935
1.7353	81.967	1.5351	64.516
1.7275	81.300	1.5312	64.102
1.7207	80.645	1.5273	63.694
1.7138	80.000	1.5234	63.291
1.7070	79 365	1.5195	62.893
1.7002	78.740	1.5156	62.500
1.6933	78.125	1 5117	62.111
1.6865	77.519	1.5078	61.728
1.6796	76.923	1.5039	61.349
1.6728	76.335	1.5000	60.975
1.6660	75.757	1.4930	60.606
1.6582	75.187	1.4921	60.240
1.4882	59.880	1.3281	43.478
1.4843	59.523	1.3203	42.553
1.4804	59.171	1.3125	41.666
1.4765	58.823	1.3056	40.816
1.4726	58.481	1.2988	49.000
1.4687	58.139	1.2919	39.215
1.4648	57.803	1.2851	38.461
1.4609	57.471	1.2783	37.733
1.4570	57.142	1.2724	37.037
1.4531	56.818	1.2676	36.363
1.4502	56.497	1.2627	35.714
1.4473	56.179	1.2568	35.087
1.4433	55.865	1,2520	34.482
1.4395	55.555	1.2470	33.898
1.4365	55.248	1.2421	33.333
1.4336	54.945	1.2343	32.258
1.4306	54.644	1.2265	31.250
1.4276	54.347	1.2187	30.303
1.4257	54.054	1.2129	29.411
1.4218	53.763	1.2060	28.371
1 4189	53.475	1.1992	27.777

Densité.	Acide sulfurique ordinaire pour 100.	Densité.	Acide sulfurique ordinaire pour 100.
1.4160	53.191	1.1933	27.027
1.4130	52.910	1.1875	26.315
1.4101	52.631	1.1825	25.641
1.4072	52.356	1.1776	25.000
1.4042	52.083	1.1728	24.390
1.4013	51.813	1.1679	23.809
1.3984	51.546	1.1630	23.255
1.3955	51.282	1.1582	22.727
1.3926	51.020	1.1552	22.222
1.3906	50.761	1.1523	21.739
1.3886	50.505	1.1494	21.376
1.3867	50.256	1.1464	20.833
1.3848	50.000	1.1426	20.408
1.3750	48.780	1.1358	20.000
1.3652	47.619	1.1328	19.230
1.3555	46.511	1.1279	18.518
1.3457	45.454	1.1240	17.857
1.3359	44.444	1.1181	17.241
1.1132	16.666	1.0522	4.761
1.1054	15.384	1.0283	4.255
1.0966	14.285	1.0254	3.846
1.0898	13.333	1.0234	3.508
1.0859	12.500	1.0214	3.225
1.0781	11.764	1.0185	2.777
1.0732	11.111	1.0166	2.459
1.0693	10.526	1.0146	2.175
1.0664	10.000	1.0127	1.960
1.0625	9.523	1.0117	1.785
1.0602	9.090	1.0107	1.659
1.0546	8.333	1.0102	1.515
1.0507	7.692	1.0098	1.408
1.0488	7.142	1.0093	1.315
1.0458	6.666	1.0088	1.234
1.0429	6.250	1.0083	1.162
1.0390	5.882	1.0078	1.098
1.0370	5.555	1.0073	1.041
1.0351	5.263	1.0068	0.990
1.0337	5.000		

160. *Preparation.* On connalt dans le commerce deux espèces d'acide sulfurique. Le premier consiste en un mélange d'acide hydraté ordinaire avec plus ou moins d'acide anhydre, et porte le nom d'acide sulfurique glacial ou fumant, parce qu'en effet il se solidifie aisément par le froid et qu'il fume au contact de l'air. On le désigne souvent aussi sous le nom d'acide sulfurique de Nordhausen, ville d'Allemagne où on le fabrique depuis longtemps. On en consomme peu, et il n'est réellement préférable que pour faire la dissolution d'indigo que l'on emploie en teinture. Le second se fabrique et s'emploie au contraire en quantités énormes; c'est l'acide sulfurique hydraté; c'est aussi l'acide ordinaire du commerce.

Comme il n'est pas possible d'enlever l'eau à l'acide sulfurique ordinaire, on conçoit que la préparation de ces deux variétés doit être fondée sur des réactions différentes. Nous allons les examiner successivement.

161. *Préparation de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen.* L'acide sulfurique fumant de Nordhausen s'obtient en décomposant le sulfate de fer desséché, au moyen de la chaleur. A la température rouge, tous les sulfates sont décomposés, sauf ceux de potasse, de soude, de lithine, de strontiane, de baryte, de chaux et de magnésie; par conséquent tous excepté ceux-ci pourraient être employés à cette préparation. Le bas prix du sulfate de fer détermine la préférence à son égard. D'ailleurs on conçoit aisément la marche de ce procédé, en se rappelant que lorsque l'acide ordinaire est combiné avec une base quelconque, l'eau à laquelle il était uni devient libre et se sépare du sel à une température peu élevée. On peut donc se procurer tous les sulfates secs et par suite leur acide privé lui-même d'eau. Cette opération fournirait, en effet, de l'acide anhydre, s'il était possible de dessécher exactement le sulfate; mais on y parvient très-difficilement quelque soin qu'on prenne; il reste toujours un peu d'eau, et de là un mélange d'acide hydraté et d'acide anhydre. Remarquons, en outre, que la température à laquelle se décomposent la plupart des sulfates est à peu près la même à laquelle s'effectue aussi la décomposition de l'acide sulfurique, et l'on concevra qu'une quantité plus ou moins notable d'acide sulfurique doit se détruire et passer à l'état d'oxigène et de gaz sulfureux. Ajoutons enfin que l'acide sulfurique pur peut absorber de l'acide sulfureux, et tous les phénomènes que l'opération va présenter, ainsi que ses produits, seront faciles à prévoir.

162. La préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen n'est pas connue dans ses détails, mais si l'on voulait en fabriquer aujourd'hui, la chose n'offrirait aucune difficulté, grâce aux recherches de M. Bussy. On sait en effet qu'il est préparé au moyen du sulfate de fer; il ne s'agit donc que de discuter avec soin les résultats que procure la distillation de ce sel.

Le sulfate de fer du commerce est formé d'acide sulfurique, de protoxide de fer et d'eau. A une température au dessous du rouge, l'eau se dégage entièrement; mais quand on opère un peu en grand, il est assez difficile d'obtenir une température homogène dans la masse, de telle sorte que le sel retient toujours un peu d'eau. On a donc un produit presque entièrement privé d'eau et consistant essentiellement en sulfate de protoxide de fer. Dans les laboratoires on exécute cette opération dans un têt. Le sel fond d'abord, puis, à mesure que l'eau s'en dégage, il se prend en masse d'un blanc sale. En grand on pourrait opérer dans un four à réverbère, sans difficulté. On remuerait la matière avec un ringard jusqu'à expulsion totale ou presque totale de l'humidité.

Lorsque le sel est sec, pour étudier sa décomposition par le feu, on l'introduit dans une cornue en verre lutée à l'argile. Après avoir effilé à la lampe le col de celle-ci, on la place dans un fourneau à réverbère, en faisant rendre la col dans une éprouvette contenant de l'eau chaude, à 50° environ. A l'éprouvette se trouve adapté un tube recourbé pour recueillir les gaz. Ces dispositions faites, on chauffe peu à peu la cornue. En supposant que le sel retînt un peu d'eau, elle se dégagerait la première, et viendrait se mêler à celle que contient l'éprouvette. S'il était sec, il ne pourrait point

se dégager d'eau, et dans ces deux cas dès que la cornue aurait atteint la température rouge, on obtiendrait un dégagement rapide de gaz acide sulfureux à peu près pur. A ce signe on reconnaît que la décomposition du sel commence, et bientôt le gaz se trouve mêlé d'oxigène. La quantité de celui-ci s'accroît graduellement, jusqu'à ce qu'elle arrive à former le tiers du mélange gazeux. A partir de cette époque les résultats restent constants jusqu'à la fin de l'opération. Lorsque celle-ci est terminée on trouve l'eau de l'éprouvette chargée d'acide sulfurique et dans la cornue pour résidu, soit du peroxide de fer pur, soit un mélange de peroxide et de sous-sulfate de peroxide, si le feu a été trop faible ou trop peu prolongé.

On voit donc que le sulfate de protoxide de fer du commerce donne, par l'action du feu, d'abord toute son eau de cristallisation, ensuite du gaz sulfureux pur, enfin un mélange d'acide sulfurique, d'acide sulfureux et d'oxigène, en laissant du peroxide de fer pour résidu.

Tous ces résultats se conçoivent aisément. Le sel passe d'abord à l'état de sulfate anhydre de protoxide, puis une partie de l'acide est décomposée pour transformer le protoxide en peroxide ; de là le dégagement d'acide sulfureux pur. Enfin le sous-sulfate de peroxide se décompose à son tour, le peroxide de fer et l'acide sulfurique deviennent libres l'un et l'autre; mais l'acide se décompose en partie par la chaleur, et donne ainsi du gaz sulfureux et de l'oxigène dans le rapport de 2 à 1.

Ceci posé, l'on conçoit que si, au lieu de mettre de l'eau chaude dans l'éprouvette, ce qui a pour but de retenir l'acide sulfurique sans condenser l'acide sulfureux, on a soin au contraire d'employer une éprouvette sèche mais refroidie à 20° au dessous de 0, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique se condenseront, et il passera dans les flacons de l'oxigène pur.

En laissant le mélange d'acide sulfurique et sulfureux dans l'éprouvette et enlevant le mélange réfrigérant, l'acide sulfureux reprendra l'état gazeux, et la liqueur entrera en ébullition à 3 ou 4 au dessus de 0; en ayant soin de le réchauffer doucement jusqu'à 20 ou 25°, et de le maintenir pendant quelque temps à cet état, on aura l'acide sulfurique anhydre cristallisé en aiguilles soyeuses comme l'amianthe.

163. Il est évident maintenant que si le sulfate contenait un peu d'eau, ou bien qu'on en mît dans l'éprouvette, on pourrait à volonté se procurer de l'acide sulfurique hydraté mêlé d'une plus ou moins grande quantité d'acide sulfurique ordinaire, ou bien de l'acide sulfurique ordinaire, ou même enfin de l'acide plus étendu d'eau que celui-ci.

Mais comme l'acide ordinaire coûte bien moins que l'acide anhydre, on conçoit qu'il est plus convenable de lui ajouter de l'acide anhydre, que de se servir de ce dernier pour produire l'acide ordinaire.

Ceci admis, voici comment il faut opérer pour préparer l'acide fumant de Saxe ou de Nordhausen. On se procure du sulfate de fer sec, on le met dans une cornue de grès, à celle-ci on adapte une allonge, puis un ballon ou plutôt une série de ballons dans lesquels on met de l'acide ordinaire. En conduisant la distillation lentement, l'acide anhydre est absorbé par l'acide ordinaire, ainsi qu'une portion de l'acide sulfureux, tandis que

l'oxigène et le reste de l'acide sulfureux se dégagent. On peut obtenir ainsi de l'acide plus ou moins chargé d'acide anhydre.

Si on le chauffe, l'acide sulfureux se dégage d'abord, puis l'acide sulfurique anhydre, et on a pour résidu l'acide sulfurique ordinaire. C'est même un moyen de se procurer l'acide anhydre en prenant l'acide fumant que l'on rencontre dans le commerce.

164. On ne peut pas évaluer la qualité de l'acide sulfurique fumant d'après sa densité. Si l'acide anhydre augmente celle de l'acide ordinaire, l'acide sulfureux au contraire la diminue : en général cet acide est pourtant un plus pesant que l'acide ordinaire, il approche de 1,9 plus ou moins et il doit toujours être un peu supérieur en densité à l'acide ordinaire. D'ailleurs on peu en évaluer approximativement la qualité d'après l'abondance des vapeurs qu'il répand, ou d'après la facilité avec laquelle il dissout l'indigo. Si l'on voulait une détermination précise on y parviendrait en évaluant la quantité de chlorure de Barium qu'il peut décomposer.

165. On conçoit que, pour un travail courant, l'emploi des cornues de grès serait peu convenable dans la préparation de cet acide, mais on pourrait remplacer aisément l'appareil que nous avons décrit par un autre d'une application facile. On opérerait la décomposition du sulfate desséché au fourneau à réverbère, dans des tuyaux de grès semblables à ceux que l'on emploie pour extraire le soufre de la pyrite. Ces tuyaux, disposés horizontalement dans un fourneau, enverraient leurs vapeurs vers la partie inférieure d'un serpentin en grès. Vers la partie supérieure de celui-ci serait adapté un tube qui fournirait un écoulement lent et continu d'acide sulfurique ordinaire. D'ailleurs l'acide sulfureux non condensé serait dirigé dans la chambre de plomb, où se fabrique l'acide sulfurique ordinaire, et l'acide fumant serait versé dans des récipients par le bec inférieur du serpentin. L'expérience seule peut apprendre quel est le diamètre, la longueur et la pente à donner au serpentin, ainsi que la température à laquelle en doit le maintenir.

Au lieu de sulfate de protoxide de fer, il vaudrait mieux employer le sulfate de peroxide ; on éviterait ainsi la perte de l'acide qui est décomposé pour la transformation de protoxide de fer en peroxide.

166. *Préparation de l'acide sulfurique hydraté ordinaire.* Le procédé que nous venons de décrire est précisément celui qu'employaient les premiers chimistes qui ont observé l'acide sulfurique ; de là le nom d'*huile de vitriol* que ce corps avait reçu à l'époque de sa découverte. Plus tard on s'aperçut que la combustion du soufre sous des cloches humectées fournissait un acide semblable à celui-là, et l'on prépara l'acide sulfurique par ce nouveau procédé, en le désignant sous le nom d'*oleum sulphuris per campanam*. Plus tard enfin Lefèvre et Lémery imaginèrent de favoriser la combustion en ajoutant au soufre du nitrate de potasse, dont l'acide offre en effet l'un des plus puissants moyens d'oxigénation par la facilité avec laquelle il se décompose. Chose singulière, celui qui le premier essaya cette expérience était guidé par une vue juste ; il obtint le résultat prévu, c'est-à-dire une bien plus grande quantité d'acide sulfurique, et cependant

rien de ce qu'il avait supposé ne se passait dans l'opération. Les chimistes qui vinrent ensuite, traduisant dans leurs nouvelles vues les idées de leurs prédécesseurs, crurent encore longtemps que l'acide nitrique cédait son oxigène au soufre pour former de l'acide sulfurique qu'on pouvait absorber, qu'il se dégageait de l'azote, et qu'il restait du sulfate de potasse. Ce n'est que longtemps après, et à une époque où la fabrication de l'acide sulfurique était déjà très-active par ce procédé, que M. Clément Désorme en a fait connaître la véritable théorie. A l'égard de la fabrication, les anciens chimistes s'étaient assurés qu'il fallait brûler le mélange de soufre et de nitrate de potasse dans des vases remplis d'air humide et d'une grande capacité, et qu'il fallait en outre maintenir dans ces vases une couche d'eau pour condenser l'acide. Longtemps, on exécuta cette opération dans des ballons de verre; mais enfin on imagina de construire de vastes chambres de plomb pour les remplacer, et à partir de ce moment tous les arts chimiques se sont améliorés comme à l'envi. L'acide sulfurique est un agent indispensable à tous ces arts, et la plupart d'entre eux n'ont véritablement pu prendre naissance que lorsque cet acide a été livré à bas prix dans le commerce.

La combustion d'un mélange de nitre et de soufre dans des chambres de plomb est encore la base du procédé actuel; mais avant de la décrire, il est nécessaire d'en établir la théorie.

167. *Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique ordinaire.* On ne peut bien concevoir ce qui se passe dans cette fabrication qu'autant que l'on connaît l'histoire des principaux composés d'azote et d'oxigène; mais une fois leurs propriétés et leur composition connues, il est assez facile de comprendre tout ce qu'elle présente de particulier.

Voici l'expérience fondamentale due à M. Clément Desorme. Faites le vide dans un ballon de cinq ou six litres, puis faites y passer deux litres d'acide sulfureux et demi-litre de deutoxide d'azote; les gaz se mêleront sans réagir l'un sur l'autre. Introduisez ensuite dans le ballon deux litres d'oxigène, il se trouvera tout à coup rempli de vapeurs rouges, dues à la formation subite de l'acide nitreux, par la combinaison du deutoxide d'azote avec l'oxigène ajouté. Si les gaz sont secs, le nouveau mélange qui consiste en acide sulfureux, acide nitreux et oxigène, reste permanent. Mais si l'on vient à introduire un peu d'eau dans le ballon, quelques grammes seulement, de manière à pouvoir en humecter légèrement les parois, les vapeurs rouges disparaissent, et peu à peu l'on voit se déposer sur les parois du ballon des cristaux blancs en petites aiguilles étoilées. D'après M. Clément, ces cristaux seraient formés d'acide sulfurique et de deutoxide d'azote unis à une certaine quantité d'eau. Si, à cette époque, vous faites arriver de l'eau dans ce ballon, les cristaux se dissolvent ou disparaissent en produisant un sifflement très-marqué, la température s'élève sensiblement, l'eau se charge d'acide sulfurique, et il se dégage du deutoxide d'azote, qui, rencontrant de l'oxigène, repasse à l'état d'acide nitreux; de là, nouvelle apparition de vapeurs rouges. Dans ce cas, l'eau ajoutée a déterminé la séparation de l'acide sulfurique par son affinité pour lui,

et l'acide nitreux, qui avait cédé une partie de son oxigène à l'acide sulfureux lors de la formation des cristaux, se trouve ramené à l'état de deutoxide d'azote qui s'est dégagé. Mais ce deutoxide d'azote rencontre encore de l'oxigène et de l'acide sulfureux dans le ballon; il passe donc à l'état d'acide nitreux d'abord, puis à l'état de petits cristaux semblables aux précédents; ceux-ci sont à leur tour décomposés par l'eau, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'acide sulfureux ou l'oxigène soient entièrement employés. On voit qu'en vertu de cette réaction singulière, une quantité très-petite de deutoxide d'azote, pourra transformer en acide sulfurique un mélange quelconque d'acide sulfureux et d'oxigène, sous l'influence de l'eau, pourvu qu'on laisse aux réactions successives le temps de s'effectuer.

168. On pourra donc faire de l'acide sulfurique en grand, en brûlant du soufre dans une chambre de plomb, dont le sol est recouvert d'eau, et y faisant arriver du deutoxide d'azote en même temps d'une manière quelconque. On peut se procurer ce deutoxide d'azote, soit en décomposant l'acide nitrique au moyen du sucre pris à l'état de mélasse ou de la fécule de pommes de terre, pour faire de l'acide oxalique, soit encore en décomposant le nitrate de potasse par le soufre lui-même, car alors il se forme du sulfate de potasse, et il se dégage du deutoxide d'azote. Dans ce dernier cas, on conçoit qu'il suffira de mêler un grand excès de soufre avec le nitrate de potasse, pour donner naissance en même temps à l'acide sulfureux, et au deutoxide d'azote, en proportions économiquement convenables.

169. Pour compléter ce qui concerne cette théorie, nous devons ajouter que M. Gay-Lussac a émis quelques doutes sur la manière dont les éléments se trouvent combinés dans la supposition que nous avons adoptée. Il a vu qu'en mêlant de l'acide sulfurique ordinaire avec de l'acide nitreux, on reproduisait subitement les cristaux qui se forment dans le mélange examiné plus haut. Ces cristaux, traités par l'eau, donnent de l'acide sulfurique et de l'acide nitreux, si on emploie peu d'eau; ou bien si on en met beaucoup, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et du deutoxide d'azote, en vertu de la décomposition que l'acide nitreux éprouve de la part de l'eau. Il a vu en outre que si l'on fait le vide dans le ballon qui renferme les cristaux obtenus par le procédé de M. Clément, et qu'après l'avoir rempli d'acide carbonique, on y fasse passer un peu d'eau, il se produit des vapeurs rouges, bien que l'eau se charge d'acide sulfurique comme à l'ordinaire.

De ces expériences il faudrait conclure, 1° que les cristaux obtenus sont formés d'acide sulfurique et d'acide nitreux, 2° que l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique aux dépens de l'oxigène libre, et non point en empruntant une partie de celui que renferme l'acide nitreux. 3° que les cristaux, en se décomposant par l'eau, chargeraient celle-ci, non-seulement d'acide sulfurique, mais encore d'acide nitrique, surtout dans le travail en grand, où les masses d'eau sont considérables. Ainsi, d'après les faits observés par M. Gay-Lussac, il faudrait que le résidu fût de

l'acide nitreux, et alors l'eau ne contiendrait que de l'acide sulfurique; ou bien que le résidu, étant formé de deutoxide d'azote, l'eau se trouvât chargée en même temps d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Or, l'expérience journalière des fabricants confirme cette dernière conséquence, car leur résidu se compose toujours de deutoxide d'azote quand l'air manque dans l'appareil, et en outre l'eau de condensation renferme des quantités bien notables d'acide nitrique.

Quoiqu'il en soit, comme les faits observés par M. Gay-Lussac sont très-précis, il faut si l'on admet la théorie de M. Clément exposée plus haut, supposer que les phénomènes peuvent subir quelques modifications dans des circonstances que nous ne connaissons pas encore entièrement. En poursuivant les théories de M. Clément et de M. Gay-Lussac dans leurs dernières conséquences et tenant compte de la grande quantité d'eau qui se trouve dans les appareils, on arriverait à ce résultat, que d'après M. Clément, le deutoxide d'azote se reproduisant toujours, il pourrait transformer en acide sulfurique une quantité infinie d'acide sulfureux, tandis que d'après M. Gay-Lussac, l'acide nitreux étant décomposé en acide nitrique et deutoxide d'azote, ce dernier finirait par disparaître en entier et la conversion de l'acide sulfureux cesserait. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

170. *Construction des chambres de plomb.* Nous avons fait observer, plus haut, que les anciens chimistes fabriquaient leur acide dans des ballons de verre. Ce fut une révolution heureuse et complète dans cet art que l'introduction des chambres de plomb, pour les remplacer. Depuis cette époque, on a essayé de substituer au plomb des lames de verre, des briques vernies, mais toutes les modifications proposées ont échoué. On s'en est tenu aux chambres de plomb, quoique leur valeur soit considérable et leur dégradation malheureusement assez prompte. M. Chaptal avait essayé, il y a déjà longtemps, d'enduire l'intérieur d'une chambre en maçonnerie ordinaire d'un mastic résineux, formé de parties égales de résine, cire et térébenthine, appliqué bouillant; mais cet essai n'eut pas de suite; le mastic ayant sans doute été attaqué par l'acide, le toit de la chambre s'écroula subitement au bout de dix-huit mois de travail. Il est pourtant probable qu'on pourrait arriver à la solution de ce problème, mais peu de fabricants se soucieraient d'en risquer l'essai en grand, et pour faire des essais en petit, il faudrait nécessairement les tenter dans une fabrique en activité, afin que les matières fussent soumises à toutes les alternatives de température et à l'action de toutes les matières qui se succèdent pendant le cours de la fabrication. En appliquant à chaud, sur des pierres ordinaires, des mastics de diverses natures, d'après le procédé de MM. Thénard et Darcet, et abandonnant celles-ci dans les chambres en travail pendant quelque temps, on arriverait, je pense, à la solution de cette question. Il est peu probable que dans le grand nombre des matières grasses ou résineuses connues, il ne s'en trouve aucune qui réunisse les conditions nécessaires; et l'on ne voit pas trop ce qui pourrait péricliter dans une chambre dont le sol et le toit seraient en plomb, et les côtés re-

vêtus intérieurement d'un rang de briques enduites à chaud d'un mastic inattaquable par l'acide.

171. Revenons aux chambres de plomb, leur nom exprime assez leur forme générale. Ce sont en effet de grands vaisseaux de forme rectangulaire, dont le fond est porté sur des dalles en pierre qui les soutiennent à six pieds au dessus du sol, et dont les côtés et le toit, isolés de toutes parts et soutenus par une charpente extérieure, se trouvent à six pieds du mur des bâtiments d'enceinte ainsi que de son toit. Les lames de plomb qui les composent sont soigneusement soudées entre elles, et dès qu'une fuite se manifeste, l'isolement de l'appareil permet d'y porter remède. On peut réduire à deux principales, les dispositions que l'on donne aux lames de plomb qui constituent la chambre, et elles ont chacune leurs inconvénients et leurs avantages, de manière qu'il serait difficile d'établir en principe quelle est celle des deux qu'il convient de préférer.

172. La première, que l'on a presque toujours employée en France, consiste à réunir les lames de plomb qui forment le fond et les parois de la chambre, en ployant le bord de chacune d'elles de manière à ce qu'elles produisent à leur jonction une rainure conique de cinq centimètres de large sur cinq centimètres de profondeur; on gratte à vif la surface intérieure de cette rainure, puis on y coule une soudure composée d'une partie d'étain pur et de deux de plomb. Les nappes de plomb qui forment les parois sont soutenues par une charpente incrustée de manière que leur rainure s'y trouve enchâssée. On suit le même système pour le ciel ou la partie supérieure de la chambre; seulement les nappes de plomb qui le composent sont reployées de seize à dix-huit centimètres sur leurs bords, afin de fournir ainsi un rebord large qui puisse être serré extérieurement à la chambre entre deux pièces de bois, dont la longueur égale la largeur de la chambre. Ces deux nappes de plomb, rabattues sur les pièces de bois, laissent entre elles une rainure conique qu'on remplit de la même soudure. Cette construction est, comme on voit, à la fois solide et facile; mais elle est coûteuse en raison de la grande quantité de soudure et de la longueur du travail qu'elle exige.

173. L'autre méthode, qui est employée depuis longtemps en Angleterre, et que l'on a introduite depuis peu en France, diffère surtout de la précédente en ce que la soudure des nappes de plomb entre elles se fait au moyen de la *soudure anglaise*. Les nappes de plomb sont grattées à vif sur leurs bords, dans toute leur longueur et sur une largeur de quatre centimètres; on superpose horizontalement les deux nappes voisines en mettant en contact les parties grattées, puis on fait couler entre elles un peu d'étain pur, dont on exprime encore la plus grande partie par une pression forte. Ces nappes ainsi jointes forment pour ainsi dire une seule grande lame sans point d'appui pour la charpente; aussi est-on obligé de soutenir le ciel de la chambre et ses parois latérales, au moyen de nombreuses agrafes en plomb scellées sur la chambre même, et embrassant une des pièces de bois de la charpente extérieure. Cette manière de construire est économique, elle est solide quand la soudure a été bien exécutée; mais si l'on

n'avait pas bien réussi à exprimer la majeure partie de l'étain coulé entre les bords des nappes de plomb, l'acide sulfurique attaque si aisément ce métal qu'il ne tarderait pas à le dissoudre, et de là, des fuites plus ou moins nombreuses.

Cette remarque nous conduit à rappeler encore en terminant, combien il est nécessaire de construire les chambres de telle façon qu'elles soient isolées de tous côtés et bien éclairées sur toutes leurs parties. Le bâtiment qui les renferme étant construit presque toujours exprès, ce serait une faute très-grave que de ne pas s'assurer les moyens de surveiller leur état et de réparer facilement les fuites qui s'y déclarent, soit par vice de construction, soit par usure, soit enfin, ce qui n'est que trop fréquent, par des défauts inaperçus dans les nappes de plomb et qu'un choc léger même, fait de temps en temps apparaître.

174. Dans toute chambre de plomb on obtient de l'acide sulfurique; mais il existe sans doute des proportions plus ou moins avantageuses, et telle chambre dans un temps donné condensera tous les gaz, tandis que telle autre en laissera perdre une quantité plus ou moins notable. On ne peut guère calculer ces dimensions, et la plupart des fabricants ne possédant qu'une seule chambre, peuvent difficilement se faire une idée exacte des avantages ou des inconvénients qui résultent des proportions qu'ils ont adoptées. Aussi rencontre-t-on des chambres de toutes les grandeurs. Tandis qu'en France on regardait comme la meilleure une capacité de 5000 pieds cubes au moins et de 10,000 au plus, on construisait en Angleterre, dans certaines fabriques, des chambres de 100,000 pieds cubes, et dans quelques autres, au contraire, on multipliait les chambres en leur donnant une capacité de 1,500 à 2,000 pieds cubes seulement. On rencontre aujourd'hui la même incertitude encore, et tandis que beaucoup de fabricants s'accordent à considérer comme très-bonne une chambre unique de 20,000 pieds cubes, il en est d'autres qui aiment mieux diviser cette capacité en plusieurs chambres successives, ainsi qu'on le verra plus loin.

Il est évident que l'on n'arrivera jamais à ramener avec avantage toutes les chambres à une dimension semblable et absolue. Il faut tenir compte de la fabrication possible, du prix auquel l'acide peut-être écoulé, et de toutes les autres considérations purement commerciales qui, en beaucoup de cas, peuvent annuler les inconvénients ou les avantages qui résultent de la dimension. Mais au moins ne serait-il pas sans intérêt de connaître précisément les dimensions les plus favorables à la condensation parfaite du gaz dans quelques cas déterminés. Ce qu'il y a de certain, c'est que dans la plupart des fabriques on est encore loin de recueillir tout l'acide possible, bien qu'on s'en rapproche beaucoup plus qu'autrefois. On ne peut guère attribuer cette perte à une autre cause qu'à un vice de proportions dans la chambre; car l'acide, une fois condensé, ne peut plus se perdre pendant le cours des opérations subséquentes.

175. *Combustion du soufre dans les chambres*. A l'époque où l'on commença la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de Lefèvre et

Lémery, on opérait, comme nous l'avons indiqué, dans des vases de verre. Voici comment s'exécutait cette opération : On employait des ballons de verre à large col, d'une dimension énorme, car on assure qu'elle était portée jusqu'à trois cents litres. On mettait de l'eau dans ces ballons qui étaient placés en deux rangées sur un long bain de sable, les cols en dehors. Dans chaque col, qui était à peu près horizontal, se trouvait une brique, et sur celle-ci un ouvrier plaçait une cuiller de fer rouge, qu'il remplissait d'un mélange de soufre et de nitrate de potasse ; il bouchait le col au moyen d'un tampon de bois ; il passait ensuite au ballon suivant, et faisant de la sorte le tour de l'appareil, se retrouvait au premier ballon au moment où la condensation était terminée dans celui-ci. Il suffisait alors d'extraire la cuiller et de la remplacer par une nouvelle que l'on chargeait à son tour et ainsi de suite. Tant qu'on se bornait à l'emploi des vases de verre, ce procédé était peu susceptible d'amélioration, toutes les parties en étant bien combinées.

176. On en garda pour ainsi dire le mécanisme, lorsqu'on imagina de substituer des chambres de plomb aux vases de verre dont la grandeur, quoique énorme, était toujours nécessairement limitée. Il est rare que dans les inventions humaines le point de départ ne se révèle pas par quelque trace qui ne s'efface qu'à la longue. Les chambres de plomb furent d'abord petites, peu à peu elles s'agrandirent, et on leur donna de 5 à 10,000 pieds cubes de capacité. Ces chambres représentaient le ballon. On plaçait sur le sol une couche d'eau de quelques pouces ; on pratiquait sur une des parois une ouverture qui remplaçait le col du ballon, et qui s'ouvrait ou se fermait à volonté au moyen d'une porte à coulisse ; puis au moyen de cette ouverture, on lançait dans la chambre un chariot en fer, qui portait une ou plusieurs capsules en fonte, pleines d'un mélange allumé de soufre et de nitrate de potasse. Ce dernier était employé dans la proportion de 12, 15 et même 20 pour 100. La combustion terminée et l'acide suffisamment condensé dans l'eau qui couvrait le fond de la chambre, on ouvrait la porte par laquelle le chariot avait été introduit ; on le retirait pour vider le résidu ; on rechargeait un nouveau mélange, et l'opération recommençait. Dans quelques fabriques, au lieu de mettre de l'eau sur le sol de la chambre, on trouvait plus profitable d'en lancer de temps en temps sur les parois au moyen d'une pompe terminée en arrosoir. L'acide obtenu dans la chambre marquait 40 ou 50° à l'aréomètre de Beaumé ; il était évaporé dans des bassins de plomb jusqu'à 60° ; puis concentré dans des cornues de verre, rangées par 20 ou 40, en double ligne, dans un même bain de sable, chauffé par un seul foyer de toute la longueur de cette galère. La concentration était poussée jusqu'à 66°. Les fabricants les plus habiles retiraient alors rarement 200 d'acide, et généralement 150 environ pour 100 de soufre employé. Or, 100 parties de soufre devraient au moins en produire 306, car, en supposant l'acide à 66° comme offrant la combinaison pure d'eau et d'acide sulfurique en proportions fixes, on trouve que cet acide se compose de :

Soufre	100
Oxig.	150
Eau. .	56
	306

Ce qui donne 306 en négligeant les fractions. On devrait ajouter encore, d'après Parker, 12 parties d'eau, ce qui ferait en tout 318 d'acide à 66°, ou 1,84 de densité.

Dans l'état actuel de la fabrication on est plus avancé; mais pourtant la plupart des manufacturiers n'obtiennent guère plus de 250 à 260 d'acide à 66° pour 100 de soufre. Cette perte tient à des causes bien délicates et bien légères sans doute, car elle aurait été dès longtemps évitée par les personnes généralement très-habiles, qui se sont livrées à ce genre de fabrication.

177. Les fabriques actuelles suivent deux procédés; l'un très-ancien est caractérisé parce que la combustion s'opère en vases clos. C'est, comme on voit, le procédé des ballons, celui des chambres à chariots, enfin celui de quelques chambres modernes où le chariot a été remplacé par un fourneau fixe. L'autre plus récent fut indiqué et essayé en 1774 par un indienneur de Rouen, qui introduisit les chambres de plomb en France. Il diffère essentiellement du précédent en ce que la chambre n'est plus close, et qu'une cheminée qu'elle porte y maintient un courant continuel. Ce procédé très-ingénieux fut mal accueilli dans l'origine, et son succès est dû à M. Chaptal. Nous les décrirons l'un et l'autre.

178. Parmi les procédés actuels, le plus ancien est aussi désigné sous le nom de *méthode à combustions intermittentes*. En effet ce n'est, comme nous l'avons déjà dit, qu'une légère modification du procédé du chariot. Au lieu de lancer de temps en temps une capsule chargée de soufre enflammé, on a disposé dans l'intérieur de la chambre un fourneau, sur lequel se trouvent placées des chaudières en fonte, larges, plates et à bords très-courts, nommées *patères*. On les charge d'un mélange de soufre et nitre, ou bien de soufre seulement, lorsqu'on verse dans la chambre du deutoxide d'azote au moyen de l'acide nitrique et d'une matière végétale. Lorsque le soufre est brûlé, et que la chambre se trouve remplie d'acide sulfureux et d'acide nitreux, on y fait arriver de la vapeur d'eau en quantité déterminée au moyen d'une petite chaudière à vapeur. En pénétrant dans la chambre sous une pression un peu forte, la vapeur s'y précipite en un jet assez puissant pour établir dans les gaz un mouvement tumultueux qui favorise leur combinaison. En se condensant elle entraîne l'acide sulfurique, le vide se fait dans la chambre; mais, au moyen de soupapes, on permet à l'air d'y pénétrer. Au bout de quelques heures la condensation se trouve achevée, l'atmosphère de la chambre est renouvelé au moyen des soupapes, et l'on recommence une opération nouvelle. On amène l'acide dans ces fabriques à 45 ou 50° de Beaumé.

179. Passons maintenant à l'exposition détaillée de ce procédé tel qu'il a été exécuté par M. Payen.

Supposons qu'il s'agisse de l'appliquer à une chambre A (pl. 7, fig. 3),

d'une capacité de 20,000 pieds cubes. L'expérience montre que les dimensions les plns favorables seront ponr la longueur 50 pieds, pour la largeur 27 pieds, et pour la bauteur 15 pieds. L'application de ce procédé peut se faire dans toutes les chambres. Cependant des observations faites avec soin ont démontré que le succès est plus sûr quand les dimensions sont proportionnelles ou égales à celles-ci. Un cylindre en plomb B, de 8 pieds de diamètre et 6 pieds de baut, entre de 10 pouces au dessus du plancher CC, et à l'un des bouts de la chambre. Ce cylindre, à sa partie inférieure DD, se reploie en dedans, ce qui forme une rigole EE concentrique au cylindre, dans laquelle on tient un niveau constant d'acide GG, ponr éviter que le plomb ne s'échauffe trop et profiter de la cbaleur qui concentre continuellement l'acide qui y passe; le tout est appuyé sur une maçonnerie H, au milieu de laquelle est placé un plateau K légèrement concave, en fonte, de 3 pieds 4 pouces de diamètre, de 1 ponce dépaisseur et à rebords de 3 pouces. Au dessous est un foyer LL qui doit échauffer toute la surface de son fond. Au niveau des bords de ce plateau, on pratique, dans le cylindre en plomb, une porte M de 2 pieds de haut, sur 18 pouces de large, qui, à sa partie inférieure, est percée d'un trou N d'un pouce de diamètre; à l'autre bout de la cbambre, deux soupapes à eau P de 18 pouces carrés, sont surmontées de deux cheminées en bois Q, assez élevées pour déterminer un fort courant; elles doivent avoir au moins 15 pieds de haut. Pour commencer le travail, la porte et les soupapes étant fermées, on allume le feu sous le plateau, et quand il est assez cbaud pour qu'une poignée de soufre projetée s'enflamme instantanément, on charge le soufre; il en faut 50 kil. par opération. En même temps, on place dans une capsule en platine R, soutenne par un trépied en fer, 4 kil. 500 gr. d'acide nitrique et 500 gr. de mélasse mélangés; le deutoxide d'azote qui s'en dégage par torrents se trouve ainsi versé de suite au dessus du soufre en combustion et se méle promptement au gaz sulfnreux; on continue à opérer ce dégagement jusqu'à ce que tout le gaz nitreux soit produit; on extrait l'acide oxalique des résidus. Environ deux heures après que la combustion du soufre a commencé, on ouvre le robinet d'une cbaudière à vapeur S dont le tuyau entre dans la chambre par le milieu; ce tuyau T a 1 pouce de diamètre, et son orifice U, dans la cbambre, est réduit à 6 lignes, afin que la vapeur en sorte avec pression : cette injection doit durer jusqu'à ce que toute la vapeur nécessaire à l'absorption de l'acide soit introduite. Cette quantité est de 50 kil. par opération; la surface cbauffante de la cbaudière qui la doit produire est de 5 pieds carrés. Quelques minutes après que l'introduction de la vapeur dans la chambre est commencée, une condensation dans l'intérieur se fait sentir : il faut alors déboucher le petit trou N pratiqué dans la porte du cylindre, afin de donner accès à l'air atmosphérique. La combustion du soufre et le dégagement du gaz nitreux sont terminés au moins une heure avant que l'injection de vapeur soit achevée : celle-ci étant finie à son tour, on laisse la condensation des vapeurs se faire, tout étant clos. Enfin quand elle est achevée, on ouvre la porte du cylindre et les deux soupapes, afin de renouveler l'air de l'intérieur de la chambre le plus complétement possible, et on recommence nne autre opération.

On en peut faire jusqu'à quatre, par vingt-quatre heures; mais c'est très-difficile dans un travail courant : il est plus aisé d'en faire trois seulement, et même, pour obtenir plus de produits et être obligé à moins de surveillance, assujetti à moins d'accidents, il est préférable de n'en faire que deux : la condensation est plus parfaite, et les plombs de la chambre éprouvant des différences de dilatation moins fréquentes, sont moins fatigués.

Tout le fond de la chambre doit être constamment recouvert d'une couche de liquide. Comme il a une pente de 18 cent., cette couche VV se trouve avoir dans une extrémité 22 cent. d'épaisseur et seulement 4 dans l'autre ; on ne doit donc retirer chaque jour que la quatité excédant ce niveau. L'acide que l'on retire ainsi journellement doit marquer à peu près 40° Beaumé; on peut l'élever plus haut, et quelques fabricants le font, dans le dessein d'économiser le combustible nécessaire à la concentration; mais ils obtiennent une moindre quantité d'acide ; et s'ils ont élevé dans la chambre son degré jusqu'à 50° et plus, il absorbe, à cette pesanteur spécifique, une partie d'acide nitreux qu'il est difficile de lui enlever par la concentration ; ces inconvénients compensent, et bien au delà, les frais d'évaporation qu'on voulait éviter.

L'acide sulfurique obtenu par le procédé que nous indiqnons ne contient presque pas de sulfate de chaux, puisque toute l'eau nécessaire est fournie par la vapeur, et, par conséqnent, est distillée.

Ce procédé suivi avec attention permet de réaliser jusqu'à 300 d'acide à 66° pour 100 de soufre. En supposant même un peu d'exagération dans le résnltat, je tiens d'un fabricant qui possède un établissement construit d'après ces indicatious, qu'il a trouvé un avantage marqué à sa nouvelle chambre sur l'ancienne qu'elle a remplacée.

180. Il est une partie de la fabrication qui peu donner lieu à des accidents variés, c'est la destruction de l'acide nitreux au moyen de sa transformation en acide nitrique. Nous verrons plus tard que l'acide nitreux mis en contact avec de l'eau et un excès d'air éprouve cette modification d'une manière complète. L'eau le décompose en acide nitrique et deutoxide d'azote. Celui-ci étant gazeux se dégage, rencontre de l'air, repasse à l'état d'acide nitreux, qui agit de nouveau sur l'eau et ainsi de suite. On conçoit que si l'eau des chambres pouvait produire cet effet, il se ferait à peine de l'acide sulfurique, tout l'acide nitreux se trouvant détruit dès le commencement de la condensation. Mais si l'eau pure produit cette tranformation, l'eau chargée d'acide sulfurique semble impropre à l'effectuer. Voilà pourquoi il est nécessaire de laisser toujours dans la chambre de l'acide à 12 ou 15° au moins. Si l'on y mettait de l'eau pure, il est hors de doute qu'on aurait à peine d'acide sulfurique. Il en serait de même si l'on projetait trop vite la vapeur, et si elle se trouvait en trop grande quantité relativement aux gaz. Ces effets pratiques s'entendent mieux dans la théorie de M. Gay-Lussac que dans celle de M. Clément, puisque ce dernier n'admet l'acide nitreux qu'à l'état de gaz dans la chambre, tandis que M. Gay-Lussac le considère comme faisant réellement partie des cris-

taux qui sont décomposés par l'eau. De cette manière l'acide nitreux viendrait nécessairement au contact de l'eau, tandis que dans le cas précédent ce contact ne serait qu'accidentel (169). Du reste, dans l'une et l'autre hypothèse le fait serait explicable et le remède serait le même.

Si l'on a été obligé d'épuiser tout l'acide qui recouvre le fond de la chambre pour y faire des réparations ou pour tout autre motif, il faut, avant que de recommencer, recouvrir tout le fond avec de l'acide faible à 10 ou 12 Beaumé, si l'on n'y mettait que de l'eau pure ou qu'on n'y mît rien, on courrait risque de n'obtenir que peu et même pas de produit : beaucoup de manufacturiers, pour avoir manqué en ce point, ont échoué complétement dans l'essai de procédés, qui, sans cette faute, auraient pu donner de bons résultats.

181. L'économie de l'acide nitreux est certainement l'un des points les plus essentiels de cette fabrication, aussi dans ces derniers temps les anciens procédés ont-ils éprouvé de grandes modifications.

Anciennement on mélangeait grossièrement le soufre avec 12 à 15 p. 0/0 de nitrate de potasse, on étalait ce mélange dans les patères et on jetait çà et là quelques portions du mélange enflammé sur la masse au commencement de l'opération pour y mettre le feu. On avait ainsi du sulfate de potasse pour résidu, du gaz sulfureux et du deutoxide d'azote.

Plus tard on imagina de traiter l'amidon ou la mélasse par l'acide nitrique dans un ballon distinct; on versait le deutoxide d'azote dans la chambre au moyen d'un tube, en même temps que sur les plaques de fonte on brûlait du soufre pur. On obtenait ainsi du gaz sulfureux, du deutoxide d'azote et de l'acide oxalique. On s'aperçut que le mélange des gaz se faisait mal, et alors MM. Payen et Cartier opérèrent la réaction de l'acide nitrique sur l'amidon dans des capsules de platine, au milieu du soufre enflammé. Mais il a été difficile de généraliser l'emploi de ce procédé. L'écoulement de l'acide oxalique en France est presque nul ; d'ailleurs les Anglais peuvent le fournir à un prix trop bas pour que nos manufacturiers soient en état de soutenir la concurrence. L'intérêt de cette fabrication est donc trop faible, pour compenser les pertes qu'elle occasionne en acide nitrique. Comme la réaction est très-vive, une partie est ramenée à l'état de protoxide d'azote et même d'azote, gaz qui sont perdus pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Pour éviter cette perte, et en même temps pour rendre le dégagement d'acide nitreux indépendant de celui de l'acide sulfureux, à la volonté du fabricant, on emploie généralement un moyen très-simple fondé sur une réaction d'un tout autre genre. Le gaz sulfureux et l'acide nitrique en vapeurs se transforment en acide sulfurique et nitreux au moment même du mélange, et reproduisent précisément le composé cristallin dont nous avons déjà si souvent parlé. Il suffit donc de faire arriver de l'acide nitrique en vapeurs au milieu du gaz sulfureux. On y parvient en plaçant sur la patère, où s'opère la combustion du soufre, une petite chaudière en fonte qui renferme un mélange de nitrate de potasse et d'acide sulfurique. L'acide nitrique en vapeurs rencontre l'acide sulfureux, le transforme en

acide sulfurique, passe lui-même à l'état d'acide nitreux, les cristaux se forment, sont décomposés par l'eau, etc.

Dans tous ces procédés, il faut avoir toujours soin de produire le gaz sulfureux pendant quelque temps, avant de faire dégager le deutoxide d'azote, l'acide nitreux ou les vapeurs nitriques, et de continuer la production de celles-ci, quelque temps après que le soufre a cessé de brûler si la chambre est intermittente.

182. Dans le système adopté par M. Chaptal, et que l'on désigne sous le nom de *méthode à combustion continue*, on construit en dehors de la chambre un fourneau, dans lequel s'effectue la combustion du soufre. Le gaz sulfureux est dirigé dans la chambre, au moyen d'un court tuyau de cheminée ; et pour déterminer le tirage on construit à l'angle opposé de celle-ci une cheminée qui reste toujours ouverte, ou bien encore on dispose le fourneau de manière qu'il échauffe une plaque de fonte située à l'intérieur et à l'un des angles de la chambre, un peu au dessus du niveau du sol. Une porte à coulisse, placée en avant de la plaque, permet de charger et décharger à volonté, et un petit trou percé à la porte à deux pouces au dessus du niveau du soufre, fournit l'air nécessaire à sa combustion. Le fond de la chambre est recouvert d'eau, qui sert à condenser l'acide sulfurique et à déterminer sa formation. Ce procédé offre de grands avantages, en raison de la continuité du travail, qui ne doit jamais être interrompu. Car dès que l'acide de chambre marque 40 ou 45° B., on en retire une partie et on la remplace par une quantité proportionnelle d'eau. On ne pourrait pas porter l'acide au delà de 45° B. sans nuire à la condensation. La combustion étant continue, on peut, avec une chambre d'une dimension donnée, brûler par jour plus de soufre que dans une chambre semblable à combustion intermittente. Cet avantage est contrebalancé, à la vérité, si l'on n'emploie qu'une seule chambre par la perte en acide sulfureux et sulfurique que le tirage occasionne sans cesse. Aussi on obtient moins d'acide sulfurique par ce procédé que par l'autre. Il se présente en outre de graves inconvénients, qui peuvent pourtant se corriger par une bonne construction du fourneau, mais dont il est difficile de se garantir d'une manière absolue. Si on chauffait très-fortement la plaque, la plus grande partie du soufre se volatiliserait sans brûler, et retomberait sous forme de fleurs dans le liquide de la chambre. Il en serait de même si on ne la chauffait pas assez et que le soufre ne s'enflammât pas promptement. Ces suppositions exagérées ne se réalisent jamais, mais quelque chose de semblable doit se présenter de temps à autre, les moyens de chauffage pour les plaques étant de leur nature susceptibles de variation, et la combustion du soufre ou du mélange pouvant elle-même donner lieu à une élévation de température variable d'un instant à l'autre. Enfin, si la chaleur des plaques étant un peu trop forte, on voulait éviter la sublimation du soufre, il faudrait activer le tirage, ce qui donnerait lieu nécessairement à une perte considérable d'acide sulfureux et d'acide nitreux ; de sorte, qu'une partie du gaz sulfureux, serait emportée, et que l'autre privée d'une portion d'acide nitreux, n'éprouverait qu'une condensation imparfaite. Ces ob-

servations expliquent comment M. Chaptal a pu, en exagérant tous les défauts de ses fourneaux, obtenir à volonté dans ses chambres, du soufre en fleurs ou de l'acide sulfureux, tandis qu'avec un fourneau bien réglé il ne recueillait que de l'acide sulfurique.

Cette volatilisation du soufre est un défaut grave. Il se présente aussi dans les chambres intermittentes, et le seul remède que l'on puisse indiquer pour le prévenir repose malheureusement sur une base incertaine dans l'application. C'est une combustion conduite avec intelligence, ce qui dépend absolument de l'habitude et de l'attention de l'ouvrier qui la surveille. Mais une fois l'accident arrivé on peut le corriger. Il suffit de laisser reposer l'acide, de le tirer à clair, de laver le soufre dans des caisses de plomb et de le sécher à l'air ensuite. Ce soufre est remis en combustion et les eaux de lavage sont versées dans les chambres.

183. La présence du soufre dans l'acide serait la source de grandes pertes si on n'avait soin de le séparer par le repos, et qu'on essayât de concentrer l'acide tel quel. Pendant la concentration le soufre réagirait sur l'acide sulfurique et passerait à l'état de gaz sulfureux, en le ramenant lui-même à cet état. On voit, d'après cela, que 100 parties de soufre en décomposeraient 612 d'acide à 66°; de telle manière, qu'en ajoutant à ce dernier celui que les 100 parties de soufre auraient dû produire, la perte serait de 918 parties d'acide concentré à 66°. On ne saurait trop attirer l'attention des fabricants sur ce point, si, comme l'assure M. Kulhman, il en est qui évaporent leur acide sans le séparer du soufre.

Ce chimiste a vu des acides rendus laiteux par du soufre très-divisé, qui ne s'éclaircissaient point par le repos. Il est évident qu'en pareil cas il serait indispensable d'avoir recours à la filtration sur quelques couches de sable; mais dans toutes les fabriques que j'ai vues, l'acide était clair et le soufre bien rassemblé au fond des chambres. Ces variations peuvent bien se comprendre et tiendraient à l'état de division du soufre. Mais, en résumé, éviter la sublimation du soufre si on le peut, et lorsqu'elle a lieu extraire celui-ci par le repos ou la filtration, sont les seules règles qu'on puisse poser à ce sujet.

184. Ces inconvénients ont rendu l'emploi de la combustion continue très-incertain. On peut même dire qu'il a mal réussi entre les mains de tous les fabricants qui ont essayé de l'appliquer à une chambre unique. En effet deux choses sont à craindre dans ce système, la première concerne la combustion elle-même. En étudiant avec soin les circonstances locales on parviendra toujours à la régulariser ou à peu près. La seconde concerne la condensation. Il est aisé de voir que celle-ci ne peut s'exécuter convenablement lorsque l'acide de la chambre est déjà très-chargé et qu'on ne peut pourtant pas le maintenir toujours faible. La théorie indique ici, qu'il faudrait faire passer les gaz dans un tuyau incliné d'une grande longueur, et diriger en sens contraire un courant d'eau très-lent, de telle sorte qu'à leur entrée les gaz fussent mis en contact avec de l'acide à 50°, et à leur sortie ou près de celle-ci avec de l'eau pure où presque pure.

Depuis quelques années plusieurs fabricants font usage d'un appareil à

pen près semblable; mais aucun d'eux n'en avait fait connaître ni le principe ni les détails. MM. Payen et Cartier viennent de rendre public un procédé de ce genre qui leur a très-bien réussi. (*Ann. de l'Indust.* t. 1.) Ils obtiennent au moins 300 d'acide pour 100 de soufre, ce qui montre que la perte n'est pas plus forte que dans les chambres intermittentes. Leur appareil se compose d'un four à combustion qui communique avec une première chambre; celle-ci envoie ses gaz dans une seconde qui débouche dans une troisième, et celle-ci dans une quatrième, au besoin. La dernière chambre ne porte pas la cheminée. Celle-ci en est éloignée, et la communication se trouve établie au moyen d'un canal à pente douce. On maintient dans la première chambre l'acide à 48 ou 50°, dans la seconde à 38 ou 40° et dans la troisième à 15 ou 18°. Le sol des différentes chambres s'élève successivement de telle sorte que l'on peut, au moyen de siphons, conduire une partie de l'acide de la seconde à la première et de la troisième à la seconde, à mesure qu'on extrait de la première chambre l'acide que l'on met en évaporation. On injecte d'ailleurs de la vapeur constamment dans ce tuyau terminal, et de temps en temps dans chacune des chambres pour faciliter la condensation.

En comparant ce dernier appareil avec celui où la combustion est intermittente, il est aisé de voir qu'il offre de grands avantages. Chacune des chambres y est maintenue à une température à peu près uniforme, ce qui évite les altérations produites dans les lames de plomb par les contractions et les dilatations trop fréquentes et trop brusques. Les patères s'usent aussi moins vite par la même raison. La quantité d'acide obtenu est plus grande de près d'un tiers pour un temps donné à capacité égale dans les chambres. La main d'œuvre est de moitié moins coûteuse et le combustible nécessaire pour brûler le soufre est réduit des 9/10. En effet, on ne chauffe le patère qu'au commencement. Une fois le soufre enflammé, la combustion continue d'elle-même. La dose du nitre n'est que de 8 p. 0/0.

D'ailleurs, rien de plus aisé que de combiner les deux systèmes et de rendre les chambres intermittentes, tout en conservant la disposition que nous venons de décrire d'après MM. Payen et Cartier. Il suffirait, comme ils l'indiquent, de supprimer peu à peu l'arrivée de l'air dans le fourneau à combustion, enfin de l'intercepter tout à fait, de continuer au contraire à lancer de la vapeur et de renouveler l'air des chambres, une fois que la condensation est terminée.

185. *Concentration de l'acide sulfurique.* L'acide des chambres de plomb ne pouvant être obtenu qu'à un degré variable entre 40 et 50, il faut lui faire subir une concentration, pour l'amener au titre de 66 que le commerce exige habituellement. Toutefois, il est essentiel de remarquer que la plupart des opérations qui exigent l'emploi de l'acide sulfurique, se feraient sans difficulté avec celui qui sort de la chambre. On en a introduit l'emploi dans un grand nombre d'industries, et les consommateurs sont intéressés à lui donner la préférence toutes les fois qu'ils pourront le faire, car ils économisent ainsi les frais de concentration. Quand un fabricant emploie l'acide sulfurique à 50° ou au-dessous, il doit se servir de l'acide des

chambres, toutes les fois que les frais de transport ne compenseront pas la différence de prix.

186. Le principal objet de la concentration consiste à dépouiller l'acide des chambres de la portion d'eau excédante. Cette opération se partage en deux très-distinctes; l'une qui peut s'exécuter dans des vases de plomb, l'autre qui exige l'emploi de vases en verre ou en platine.

On ne peut chauffer l'acide dans des vases de plomb que jusque à un certain degré; car il arrive une époque où le plomb serait attaqué et même fondu. En effet, si l'acide faible à peu d'action sur le plomb, l'acide concentré et bouillant le transforme en sulfate, en passant lui-même en partie à l'état d'acide sulfureux. D'ailleurs l'acide concentré ne bout qu'à 310° c. et le plomb fond à 260° c. Or, comme on ne peut chasser les dernières portions d'eau sans faire bouillir l'acide, il est évident qu'il y a une limite qu'on ne peut dépasser. Cette limite varie un peu dans les diverses fabriques. Les uns sont plus hardis, les autres moins. M. Chaptal concentrait son acide jusqu'à 60° de l'aréomètre dans les chaudières de plomb, d'autres s'arrêtent à 55° les plus timides à 50°. Il faut à ce sujet faire une remarque importante, c'est que vers ces derniers degrés de concentration le point d'ébullition de l'acide s'élève avec une rapidité singulière. L'acide à 15° de Beaumé bout à 104° c., par exemple, et celui qui marque 25° bout à 108° c.; c'est une élévation de 4/10 de degré centigrade par chaque degré de l'aréomètre. Mais, l'acide à 50° B. bout à 145° c.; tandis qu'à 60° B. il ne bout qu'à 195° c., ce qui fait une augmentation de 50° c. dans le point d'ébullition ou de 5° c. par chaque degré de l'aréomètre; et enfin, pour arriver aux termes relatifs à l'opération qui nous occupe, nous voyons que de 60° B. à 66° B. le point d'ébullition s'élève de 195° c. à 310° c., ce qui fait une augmentation de 105° dans le point d'ébullition pour 6° de Beaumé, ou bien de 17°,5 c. pour un seul degré aréométrique. Ainsi, selon que nous considérons l'acide en divers points de l'échelle de concentration, nous pouvons trouver pour chaque degré d'augmentation de densité, ou bien 4/10 ou bien 5, ou bien même 17 ou 18 degrés de différence dans le point d'ébullition.

Il s'ensuit évidemment qu'on ne saurait trop mettre d'attention dans l'évaporation en vaisseaux de plomb, puisqu'on peut se trouver en apparence assez loin du point de fusion de ce métal, pour n'avoir rien à craindre, tandis qu'une élévation de densité peu marquée le fait tout d'un coup atteindre et même dépasser. Heureusement qu'à ce terme les variations de densité sont lentes, l'acide retient alors si fortement son eau qu'il faut beaucoup de temps, pour qu'il en perde même de petites quantités.

Rien de plus simple d'ailleurs que cette évaporation. Elle s'exécute dans des chaudières en plomb rectangulaires à large surface et peu profondes; de telle sorte, que l'acide qu'on y introduit n'occupe au plus qu'un pied ou quinze pouces de hauteur. On charge le fourneau, et dès qu'il se dégage du liquide d'abondantes vapeurs, on se contente de maintenir le feu sans le trop pousser. L'acide sulfureux se dégage tout entier ainsi qu'une partie de l'eau, et lorsque l'acide est parvenu à 50, 55 ou 60° B., suivant la marche adoptée par le fabricant, on le met dans des appareils de verre, de grès ou de platine, pour en achever la concentration.

187. Les vases de grès ou de verre sont des cornues ordinaires de grande dimension. On les dispose sur un fourneau de galère après les avoir lutées à l'argile. Chaque cornue doit contenir 50 kilog. d'acide, et l'on peut en mettre 100 sur le même fourneau. Pour éviter les soubresauts on met dans chacune d'elle des fragments anguleux de verre, ou mieux quelques fragments de platine. D'ailleurs, comme il s'en cassc toujours qnelques-nnes, on les dispose de telle manière qu'elles soient bien isolées les nnes des autres, ct que l'acide puisse s'écouler dans un réservoir de plomb placé au dessous. Les cornues de verre peuvent servir plus d'une fois, mais en tenant compte de celles qui cassent au feu, de celles qni cassent dans les transvasements, les nettoyages, etc., l'on trouve qu'une cornne ne fait pas plus de cinq distillations, terme moyen. En évaluant à 35 c. le prix de la cornne, on voit, que pour 100 kilog. d'acide concentré, la dépense en verre est de 70 c.; mais pour que ce système de concentration puisse réussir, il faut être près d'nne verrerie qui fournisse un verre dur à bas prix. Les verres trop alcalins seraient attaqués. D'ailleurs la charge et la décbarge des cornues occasionnent une main d'œuvre longue et pénible; leur réchauffement et leur refroidissement causent une perte de combustible, circonstances qui s'évitent par l'emploi d'un vase évaporateur en platine.

188. L'emploi du platine serait général, si le haut prix de ce métal n'arrêtait encore qnelques fabricants, car il introduit dans le travail une simplicité et une célérité qu'on doit toujours rechercber dans les opérations industrielles. En effet, la chaudière a la forme d'une cucnrbite ordinaire ; elle doit contenir, étant remplie aux deux tiers, tont au plus le quart du produit de la fabrication journalière, puisqu'on y fait ordinairement quatre concentrations par jour, et qu'on pent même en exécuter, si le fourneau est construit convenablement, six et même sept au besoin. Un chapitean également en platine s'adapte à la cucurbite, et conduit les vapeurs dégagées dans un serpentin de plomb où elles se condensent; l'acide entraîné pendant la distillation est en quantité assez grande, pour qu'il soit nécessaire de condenser les vapeurs, qni d'ailleurs, répandues dans l'atelier ou au dehors, y causeraient des dégâts considérables.

189. Lorsque l'acide est arrivé à 66° Beaumé, on le sontire de la cucurbite, à l'aide d'un sypbon en platine qui y est adapté; et comme pour éviter toute altération de l'acide, on l'introduit dans des vases de grès, il est nécessaire de le refroidir en chemin. Pour y parvenir, on rend la branche du syphon extérieure à la chaudière un peu longue, de deux mètres environ, on l'enveloppe d'un double tuyau en cuivre, dans leqnel on fait passer de bas en baut un courant continuel d'eau froide. L'acide arrive ainsi à l'extrémité du syphon, assez refroidi pour ne pas faire casser les réservoirs en grès dans lesquels on le reçoit ; on le soutire ensuite dans des dames-jeannes en verre ou en grès, emballées avec de la paille dans des paniers à anses; enfin on les bouche avec un bouchon de grès à rebords qu'on lute avec de la terre glaise, et que l'on maintient au moyen d'un morceau de toile goudronnée et bien ficelée; on le livre ainsi au commerce.

190. Une cornue en platine, capable de distiller 150 kilog. à chaque fois, coûte actuellement environ 20,000 fr.; en supposant qu'elle ne fasse que quatre opérations par jour, l'intérêt de l'argent ne sera guère que de 50 c. par 100 kilog. d'acide. Il se réduirait à 30 c. si l'on faisait sept distillations, ce qui est possible dans les 24 heures.

191. Pour rendre ces opérations plus nombreuses encore, M. Bréant a imaginé un syphon qui permet de décanter l'acide quatre fois plus vite. Ce nouveau syphon, représenté en coupes longitudinales et transversales dans les fig. 3, 4 et 5 de la planche 6, est composé d'un tube A, plongeant dans la chaudière de platine B, et offrant un passage quadruple de celui que laissaient les syphons ordinaires. Ce gros tube est recourbé et muni de deux entonnoirs CC, fermés à volonté par deux obturateurs à tiges DD, au moyen desquels on amorce facilement le syphon. La fig. 6 présente un de ces entonnoirs avec son obturateur à tige sur une plus grande échelle. Un peu au dessous du dernier entonnoir le tube se divise en quatre autres tubes EEEE, présentant chacun le quart du passage du gros tube, ou ensemble un passage égal à celui de ce dernier.

Les quatre petits tubes maintenus parallèles dans la plus grande partie de leur longueur à l'aide des attaches FF, se réunissent de nouveau à leur extrémité inférieure, en un seul tuyau G, du même diamètre que celui qui plonge dans la chaudière. A son extrémité est ajusté un robinet semblable à ceux des anciens syphons, mais offrant une ouverture quatre fois plus grande. Une enveloppe en cuivre H, fixée par des brides JJ aux deux extrémités du syphon, sert à rafraîchir l'acide pendant son écoulement, à l'aide d'un courant d'eau dirigé à volonté par un robinet K vers la partie inférieure, et sortant à la partie supérieure par un *vide-trop-plein* L.

L'écoulement que ce syphon effectue doit être quatre fois plus grand dans un temps donné que par un syphon ordinaire; sa surface réfrigérante est proportionnée à cet écoulement, c'est-à-dire qu'elle est quadruple aussi de celle des autres syphons; l'abaissement de température de l'acide doit être le même, cela est évident.

On sait que pour vider un vase en platine contenant 150 kil. d'acide concentré, il faut environ une demi-heure en faisant usage d'un syphon à branche simple. Au moyen du nouvel appareil on n'a plus employé que six minutes au plus pour chaque décantation. L'économie de temps de 25 minutes, répétée sept fois, égale près de trois heures, ou le temps nécessaire pour une opération qui produit 150 kil. d'acide concentré. De telle sorte que le produit se trouve porté de 1,050 kilog. par jour à 1,200, ce qui constitue un bénéfice incontestable.

192. Pendant cette dernière opération, l'acide a perdu toute l'eau que la chaleur seule peut lui enlever, l'acide nitrique dont il s'était chargé dans la chambre, l'acide sulfureux qui aurait pu rester; mais il contient encore du sulfate de plomb, du persulfate de fer, du sulfate de potasse et du sulfate de chaux. Comme ces sels n'y sont pas abondants, ils ne nuisent en rien aux opérations des arts; mais dans beaucoup de recherches ou d'analyses, il est nécessaire d'avoir l'acide pur, et dans

ce cas il est indispensable de le distiller. Pour cela, il suffirait dans les appareils que nous venons de décrire, d'adapter un récipient aux vases et de pousser le feu, lorsque l'acide est parvenu à 66°.

Mais comme cette opération s'exécute bien plus souvent en petit qu'en grand, on la pratique habituellement dans les laboratoires. Pour cela on choisit une cornue en verre, à laquelle on adapte un ballon tubulé, sans mettre aux jointures ni lut ni bouchon qui seraient attaqués par l'acide. On met celui-ci dans la cornue avec quelques fragments de platine, et on chauffe doucement d'abord, puis on augmente le feu jusqu'à ce que l'acide soit en pleine ébullition. A cette époque, il faut le soutenir sans le trop forcer, jusqu'à ce que la distillation soit terminée. Si l'on voulait distiller une quantité un peu forte d'acide, il faudrait choisir une cornue et un récipient à longs cols, pour que les vapeurs ou le liquide condensé pussent se refroidir un peu, avant d'arriver dans le récipient que l'on tient lui-même entouré d'eau froide. Celui-ci pourrait casser, sans cette précaution, qui est toujours facile à réaliser, en interposant, par exemple, un tube de verre sans bouchon ni lut entre la cornue et le ballon. Bien entendu, que le col de la cornue doit être engagé dans le tube, et ce dernier dans le col du ballon.

Les sulfates restent dans la cornue, et si la liqueur n'a pas éprouvé de soubresauts, l'acide distillé est parfaitement pur. Il est d'ailleurs toujours incolore.

195. *Usages de l'acide sulfurique.* L'acide sulfurique pur ou anhydre est jusqu'à présent sans emploi dans les arts.

L'acide sulfurique fumant de Saxe pourrait s'appliquer à tous les usages de l'acide ordinaire, mais son prix élevé ne permet pas de l'employer à autre chose, qu'à la préparation des dissolutions d'indigo. Là, en effet, on ne peut pas le remplacer sans perte par l'acide sulfurique ordinaire, car 10 parties d'acide fumant, qui comme acide en remplacent seulement 11 environ d'acide ordinaire, équivalent à 15 de ce même acide, quand il s'agit de dissoudre l'indigo. Il y a donc, lorsqu'on emploie ce dernier, 4/15 d'acide introduits en plus dans la dissolution d'indigo, et les couleurs qu'on veut mêler avec celle-ci se trouvent rongées à pure perte par cet acide excédant. Il serait donc bien à souhaiter, pour les teinturiers français, que la fabrication de l'acide fumant s'établit dans quelques points du royaume.

L'acide sulfurique ordinaire a tant d'emplois, et des emplois si importants, qu'on peut le regarder comme la cheville ouvrière de toutes les industries chimiques. Pour nous arrêter aux principaux, nous citerons seulement la décomposition du sel marin en sulfate de soude, d'où l'on extrait la soude artificielle, qui sert ensuite à fabriquer le verre, les savons, etc., et l'acide hydrochlorique que l'on emploie aussi à une foule d'usages, et principalement à la préparation du chlore; la fabrication de l'acide nitrique, celle de l'acide acétique pur et celle de la plupart des acides connus; l'affinage des matières d'or et d'argent; la préparation de l'alun, du sulfate de cuivre et du sulfate de fer artificiels. Le blanchiment des toiles, la fabrication du sucre de betteraves, la teinture et une foule d'arts mettent l'acide sulfurique au rang de leurs agents journaliers, quoique d'un emploi secondaire.

Cet aperçu doit suffire pour montrer que cet acide pénètre dans toutes les fabriques, et joue un rôle plus ou moins important dans le plus grand nombre des applications industrielles. Tous les efforts qui tendent à diminuer sa valeur doivent donc être soigneusement encouragés, et nous sommes tellement pénétrés de cette vérité que nous ne terminerons pas cet article sans consigner ici quelques réflexions qui se rattachent à ce but important.

194. L'art de fabriquer l'acide sulfurique par le procédé actuel est assez près de sa perfection pour qu'on ne puisse guère espérer de diminution considérable dans le prix de l'acide, par des modifications quelconques apportées aux appareils ou à leur marche. Ce sera donc dans le prix des matières premières qu'il faudra chercher des moyens d'amélioration. Pour cela, établissons d'abord le prix approché de chacun des éléments de la fabrication. Nous les trouverons dans la statistique du département de la Seine, publiée par les soins de M. de Chabrol (1826, Tab. 114.) Les résultats suivants s'appliquent à huit établissements pris dans leur ensemble.

	Intérêt du capital	74.400 f.
	Main d'œuvre	21.450
	Frais généraux	57.020
	Houille	135.850
1,058,571 k.	Soufre	254.057
95,265 k.	Nitrate de potasse	152,424
	Total	695,201 f.

On obtient ainsi 2.964,000 kil. d'acide sulfurique, qui se livrent au prix de 860,000 fr. environ, soit 29 fr. les 100 kil.

Le bénéfice du fabricant est réduit à son minimum; il en est de même de l'intérêt du capital employé, de la main d'œuvre et des frais généraux; par conséquent toutes les espérances de diminution portent sur le chauffage et le prix du soufre ou du nitre. Le chauffage se dépense tout entier ou presque tout entier en évaporations, genre de travail où les améliorations sont peu présumables ou du moins très-difficiles. Reste donc le prix du soufre et celui du nitrate.

195. Quant à ce dernier nous remarquerons qu'il entre pour 1/6 dans le prix de l'acide livré au consommateur. Cette fraction se réduirait à 1/18 si on supprimait le droit d'entrée sur les nitres de l'Inde, droit exorbitant qui équivaut au moins au double de leur valeur en Angleterre. Le prix de l'acide sulfurique baisserait donc de 1/9 si ce droit était supprimé, ou de 11 pour 100. Tous les produits fabriqués, pour lesquels on consomme l'acide, éprouveraient une réduction proportionnelle, et beaucoup d'entre eux deviendraient des objets d'exportations, qui ne peuvent soutenir aujourd'hui la concurrence avec les produits anglais.

Si nous considérons le soufre, une remarque semblable se présente. Il est frappé, même brut, d'un droit égal à 20 pour 100 de sa valeur. Le soufre entre pour 5/18 à peu près dans le prix de l'acide. Cette valeur se réduirait à 4/18 en supprimant le droit, et si l'on réunit les deux rabais, l'acide diminue de 3/18 ou d'un sixième. La diminution devient plus grande encore, si on fait la part des facilités commerciales qui résulteraient pour le fabricant, d'une diminution de près d'un quart dans les avances de fonds nécessaires à l'achat des matières premières.

Il est fâcheux pour notre industrie que les deux matières que nous venons de citer soient nécessaires à la fabrication de la poudre, et que des

considérations politiques s'opposent pour le moment à des concessions vivement réclamées par tous les amis des arts.

196. En partant toujours du même point de vue, et supposant les droits d'entrée permanents, il ne reste aucune espérance relativement au nitrate; mais il n'en est pas de même à l'égard du soufre. C'est ici le cas de rappeler un système de fabrication pour lequel M. Clément avait pris dans le temps un brevet d'invention, et qui n'a pas été réalisé, du moins à ma connaissance. Dans ce projet l'acide sulfureux, au lieu d'être obtenu par la combustion du soufre, l'était au moyen du grillage du persulfure de fer. La France possède cette matière dans une foule de localités; elle est sans valeur, tandis que le soufre, tiré presque entièrement du dehors, en a toujours davantage. Il y a sans doute à vaincre des difficultés d'exécution, mais on y parviendrait au bout de quelque temps. Quant au chauffage il serait plus coûteux, mais le sulfate de fer extrait des résidus pourrait couvrir ces frais en partie, surtout si l'on parvenait à lui trouver un débouché, et je pense que la fabrication de l'acide sulfurique fumant lui en offre un, qui n'est pas sans importance. La difficulté qu'on éprouverait, dans l'état actuel des choses, à écouler ce produit me semble le premier obstacle à vaincre, et peut-être le seul.

Une autre pensée de M. Clément, également comprise dans le brevet expiré que je viens de rappeler, mérite d'être livrée de nouveau aux méditations des fabricants. Les résidus de combustion des chambres renferment à l'état d'acide nitreux la majeure partie de l'acide nitrique employé. Serait-il impossible de condenser ce produit et de reformer du nitrate de potasse? Je ne le pense pas. M. Clément proposait d'établir une espèce de nitrière artificielle faisant suite à la chambre; peut-être suffirait-il de faire passer les gaz, au travers d'un canal contenant des fragments de chaux ou même de craie humectée. On formerait ainsi du nitrate et du sulfite de chaux, qu'on exploiterait de temps en temps pour en extraire les nitrates. Ces sortes d'appareils seraient surtout faciles à établir dans les chambres à combustion continue.

ACIDE HYPOSULFURIQUE.

197 Cet acide est sans emploi dans les arts, mais il se produit ou semble se produire dans une foule de circonstances qui s'offrent journellement dans les travaux industriels. Il paraîtrait, en effet, qu'on ne peut mettre en contact l'acide sulfurique concentré avec aucune matière végétale ou animale à la température ordinaire, sans donner naissance à des réactions qui semblent toujours produire de l'acide hyposulfurique, ou du moins de l'acide sulfurique modifié par sa combinaison avec la matière organique, de manière à offrir les caractères principaux de l'acide hyposulfurique Il est donc nécessaire de connaître ce dernier; il a été découvert il y a quelques années, par MM. Welter et Gay-Lussac.

Propriétés. C'est un composé liquide, incolore, sans odeur, même dans son plus grand état de concentration. Il rougit la teinture de tournesol, sa saveur est franchement acide; on ne l'obtient jamais sans eau. Placé dans le vide, sous le récipient de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique, il se concentre sans se vaporiser et sans subir d'altération, jusqu'à ce qu'il ait acquis une densité de 1,347; mais alors il commence à se transformer en acide sulfureux, qui s'exhale et en acide sulfurique qui reste dans la liqueur.

Lorsqu'il est très-délayé et qu'on le soumet à l'action de la chaleur, il n'abandonne d'abord que de l'eau ; mais quand il en contient peu, il éprouve le même genre de décomposition que dans le vide ; la chaleur du bain-marie suffit même pour l'opérer. Quoique le soufre ne soit pas saturé d'oxigène dans ce composé, et qu'il dût chercher à prendre celui qui lui manque pour passer à l'état d'acide sulfurique, l'acide hyposulfurique n'est pas altéré par l'oxigène ou l'air atmosphérique. Le chlore, l'acide nitrique concentré et le sulfate rouge de manganèse n'en changent point non plus la nature à froid.

198. *Préparation.* L'acide hypo-sulfurique s'obtient en faisant passer du gaz acide sulfureux, provenant de l'action du charbon sur l'acide sulfurique, dans de l'eau, qui tient en suspension du peroxide de manganèse réduit en poudre très fine ; il se produit sur-le-champ et à froid une dissolution parfaitement neutre, composée d'hyposulfate et de sulfate de protoxide de manganèse ; en cédant une partie de son oxigène à l'acide sulfureux, le peroxide est ramené à l'état de protoxide. Au bout de quelques heures, ou plutôt lorsque le liquide est suffisamment chargé d'hyposulfate, on le décante pour en séparer l'excès de peroxide de manganèse, et l'on y verse peu à peu de la chaux éteinte ; on en favorise l'action par la chaleur et l'agitation, et l'on en ajoute un petit excès sensible au papier de Curcuma. La chaux précipite tout l'oxide de manganèse, en s'unissant aux acides sulfurique et hyposulfurique ; mais comme le sulfate de chaux est presque insoluble, il s'ensuit que la liqueur filtrée ne doit contenir et ne contient en effet que de l'hyposulfate de chaux, mêlé d'un peu de sulfate de chaux et d'un petit excès de chaux ; on ajoute alors assez de barite pour décomposer les sels de chaux, et l'on obtient un nouveau dépôt de sulfate de barite et de chaux pure. Il reste dans la liqueur de l'hyposulfate de barite avec un peu de barite et peut-être de chaux en excès. On enlève l'excès de barite et la chaux en dirigeant un courant de gaz acide carbonique à travers la dissolution, et la filtrant ensuite pour séparer les carbonates qui se déposent sous forme de flocons ; il est bon toutefois, avant de la jeter sur le filtre, de la faire bouillir, afin d'en dégager le gaz acide carbonique dissous, qui pourrait rendre soluble une petite quantité de ces sels. Enfin, il faut faire cristalliser l'hyposulfate, le redissoudre dans l'eau et y mettre la quantité d'acide sulfurique seulement nécessaire, pour la précipitation de la base. En filtrant, l'acide hyposulfurique dissous dans l'eau, se trouve séparé du sulfate de barite déposé. On concentre ensuite l'acide hyposulfurique sous le récipient de la machine pneumatique, en ayant soin de cesser l'évaporation lorsque la densité approche de 1,347.

199. *Composition.* L'acide hypo-sulfurique supposé sec contient

2 at. soufre	=	402.32	ou bien	44,59
5 at. oxigène	=	500.00		55,41
2 at. acide	=	902,32		100,00

Aucune des opinions exposées plus loin, relativement aux acides hypophosphorique et nitreux ou à l'acide hypophosphoreux ne peuvent trouver d'application ici. L'acide hyposulfurique paraît bien un acide simple, soit qu'on envisage ses propriétés, soit qu'on examine celles des sels qu'il forme.

CHLORURE DE SOUFRE.

200. *Préparation.* Il se forme, avec facilité, toutes les fois que le chlore et le soufre se trouvent en contact, même à la température ordinaire. Il suffit de faire passer un courant lent de chlore sur des fleurs de soufre, pour voir celles-ci s'agglutiner, devenir pâteuses, et se transformer bientôt en un liquide rouge orangé, plus ou moins foncé. C'est le chlorure de soufre. L'appareil se compose d'un ballon qui fournit le chlore (p. 4, fig. 2), d'une éprouvette remplie de chlorure de calcium pour dessécher le gaz (p. 5, fig. 5), et enfin d'une éprouvette bien sèche qui renferme de la fleur de soufre et au fond de laquelle vient se rendre le tube qui fournit le chlore. Cette éprouvette porte un autre tube que l'on dirige dans la cheminée.

201. *Propriétés.* Le chlorure de soufre est liquide, d'une couleur orangée, tantôt foncée, tantôt plus claire, selon, sans doute, qu'il contient plus ou moins de soufre simplement dissous. Il est assez fluide, bien transparent; sa densité est 1,7 à 1,68, son point d'ébullition ne m'a pas semblé constant, ce qui annonce que ce corps n'est pas homogène dans sa composition. Il répand des fumées blanches au contact de l'air humide. Son odeur très-vive et très-désagréable rappelle celle du chlore, mais elle est bien plus fétide.

Il décompose l'eau à la température ordinaire avec dégagement de chaleur et product on d'acide hydrochlorique, sulfurique, sulfureux et dépôt plus ou moins abondant de soufre. Il agit de même, mais plus vivement sur l'alcool et l'éther sulfurique.

202. L'ammoniaque sèche décompose le chlorure de soufre, à froid; que l'on place du chlorure de soufre dans une petite ampoule de verre et qu'on l'adapte à un appareil fournissant du gaz ammoniac desséché, bientôt on verra paraître d'abondantes vapeurs blanches, et si l'on élève un peu la température du chlorure, sa décomposition ne tardera point à être complète. Il se forme un dépôt d'hydrochlorate d'ammoniaque et de soufre, et il y a dégagement d'azote; avec l'ammoniaque dissoute dans l'eau; les produits sont différents. Il se forme de l'hydrochlorate, du sulfate et du sulfite d'ammoniaque; il se dépose du soufre et il se dégage de l'azote. La chaleur produite est très-grande; la réaction subite et une partie du produit se volatilise, en formant des tourbillons épais d'une fumée rougeâtre ou violacée, qui rend l'expérience très-remarquable.

Presque tous les métaux sont transformés en sulfures et chlorures, même à froid par ce corps. Il serait même dangereux d'opérer sur des quantités un peu fortes, car la chaleur dégagée est assez grande, pour volatiliser soit une partie du chlorure de soufre, soit les chlorures ou sulfures formés, de manière à produire une espèce de détonation. On met par exemple, demi-gramme environ de chlorure de soufre dans un verre à montre, et on laisse tomber sur celui-ci un fragment de potassium placé à l'extrémité d'une baguette de quelques pieds de long. A chaque fois que l'on parvient à projeter le métal au centre du liquide et que le potassium est fraîchement coupé, l'action a lieu avec chaleur, lumière rouge, il se produit une vive détonation qui brise le verre et projette au loin l'excès de chlorure de soufre. La détonation n'a lieu quelquefois qu'au bout de 30 à 40 secondes; quelquefois aussi elle ne se produit pas, et l'on trouve alors dans le verre une petite masse de chlorure de potassium. Il est probable que la détonation résulte de l'élévation subite de température qui met tout à coup en vapeur une quantité considérable de chlorure de soufre

Il en est à peu près de même avec le mercure. Si l'on met dans un verre à pied dix grammes de mercure et autant de chlorure de soufre, qu'on agite avec une baguette pour opérer de mélange, bientôt celui-ci s'épaissira, s'échauffera, puis tout à coup deviendra incandescent et dégagera d'abondantes vapeurs dues à la volatilisation subite de l'excès de chlorure de soufre, du mercure non combiné, du chlorure et du sulfure de mercure. Il restera pourtant une partie de ces deux derniers corps pour résidu.

203. *Composition*. Le chlorure de soufre est formé de :

1 at. soufre	201.16	ou bien	31.4
2 at. chlore	442.65		68.6
1 at. chlorure de soufre	643.81		100

On voit, d'après sa composition, qu'en agissant sur l'eau il devrait donner 4 at. d'acide hydrochlorique, et 1 at. d'acide hyposulfureux, ou bien 1 at. d'acide sulfureux et 1/2 at. de soufre, l'acide hyposulfureux ne pouvant pas exister, à l'état de liberté. Aussi l'acide sulfurique qui se forme en ce cas est-il en petite proportion. Ce n'est pas toutefois par l'action de l'eau qu'on peut en faire l'analyse. Il vaut mieux, comme l'a fait M. Amédée Berthollet, convertir en chlorure un poids connu de soufre, en tenant compte des vapeurs entraînées, ou bien transformer le chlorure, au moyen du fer ou du cuivre, en chlorures et sulfures métalliques, dont on apprécie ensuite les quantités respectives.

Nous sommes entrés dans quelques détails au sujet de ce corps, parce qu'ils permettront d'abréger, pour des composés analogues, l'examen de leurs propriétés.

BRÔMURE DE SOUFRE.

204. Le brôme s'unit à froid avec le soufre. Il suffit de verser du brôme sur le soufre en fleurs, pour opérer la combinaison. Le brômure de soufre est liquide, d'apparence huileuse, de couleur rougeâtre, plus foncée que celle du chlorure de soufre. Il répand, comme ce dernier, des vapeurs blanches au contact de l'air. Son odeur est à peu près la même.

Par lui-même, il rougit faiblement la teinture de tournesol, mais l'addition de l'eau le rend capable de la rougir vivement. Cependant ce liquide est loin d'agir sur lui avec autant de force que sur le chlorure de soufre; au contraire, son action est lente à la température ordinaire, mais à 100 la réaction s'effectue tout à coup, avec une sorte de détonation. Il se forme de l'acide hydrobrômique, de l'acide sulfurique et de l'hydrogène sulfuré; d'où l'on voit qu'il y a des différences réelles entre le mode d'action du chlorure et du brômure de soufre, différences qui du reste tiennent peut-être aux proportions. Le chlore transforme le brômure de soufre en chlorure de soufre et brôme ou chlorure de brôme.

Le brômure de soufre n'a point été analysé.

IODURE DE SOUFRE.

205. A l'aide d'une faible chaleur le soufre et l'iode se combinent, mais la combinaison est si faible qu'elle se détruit pour peu qu'on dépasse la température qui l'a opérée. L'iodure de soufre est solide, d'un gris-noir, rayonné comme le sulfure d'antimoine. Avec le temps, même dans des vases fermés, une partie de l'iode s'en sépare. Il ne décompose l'eau ni à froid ni à chaud. A l'aide de l'ébullition, l'eau peut détruire ce composé, en séparant totalement l'iode, qui se dégage avec la vapeur d'eau.

CHAPITRE VIII.

Sélénium. — Acide hydrosélénique. — Oxide de sélénium. — Acide sélénieux, sélénique. — Chlorure, brômure, iodure et sulfure de sélénium.

206. La découverte du sélénium date de ces dernières années; elle est due à M. Berzélius, qui parvint à extraire ce corps à l'état de pureté de quelques résidus singuliers laissés par certaines qualités de soufre, qu'on emploie en Suède dans la fabrication de l'acide sulfurique. En examinant, avec attention, ces produits accidentels que leur couleur rougeâtre avait fait confondre avec le sulfure d'arsenic, il en sépara, non sans peine, en 1818, un nouveau corps simple auquel il donna le nom de *sélénium*. Il tira ce nom de *séléné* (la lune), par analogie avec le tellure, qui, sous quelques rapports, avait d'abord paru se confondre avec le sélénium. On lira sans doute ici, avec intérêt, l'histoire de cette découverte, qui forme une sorte de complément à ce que nous venons de dire relativement à la fabrication du soufre et de l'acide sulfurique.

« On se sert à Fahlun, dit M. Berzélius, pour la fabrication du soufre, des pyrites qui abondent en plusieurs endroits dans les mines de cuivre. Les pyrites sont souvent mélangées de galène, de blende et de plusieurs substances étrangères. On pose les pyrites sur une couche de bois sec, dans des fours horizontaux longs, dont la partie supérieure est recouverte de terre et de pyrites décomposées; la fumée passe de ces fours dans des tuyaux horizontaux, dont la première partie est en briques et le reste en bois. On allume le bois par en bas, et la chaleur fait distiller l'excès de soufre de la couche inférieure de la pyrite. Le soufre en vapeurs est emporté par un courant d'air chaud, et se dépose ensuite en forme de fleurs dans les tuyaux Lorsque le bois est brûlé, le sulfure de fer au minimum commence à brûler, chasse l'excès du soufre de la couche au dessus de lui, et de cette manière l'opération continue jusqu'à ce que la pyrite soit entièrement brûlée. Le soufre farineux qui résulte de cette opération contient beaucoup d'acide sulfurique; on le lave dans l'eau, on le fait fondre, et on le redistille ensuite pour le purifier. Le soufre fondu non distillé est une masse gris-verdâtre, dont la cassure est radiée et fait voir des parties hétérogènes. Le soufre fabriqué pendant l'hiver ne peut point être lavé sans de grands frais; on le fait par conséquent fondre avec l'humidité acide dont il est pénétré. Lorsqu'on casse la masse fondue et qu'on la laisse ensuite pendant quelques jours, les nouvelles surfaces expriment des gouttelettes très-acides qui contiennent de l'acide sulfurique, de l'acide arsénique et du sulfate de fer et d'étain.

« Quand on se sert de ce soufre distillé pour en faire de l'acide sulfu-

rique, moyennant la combustion, il se dépose au fond de la chambre de plomb une masse pulvérulente. rougeâtre. Cette circonstance a été observée, il y a longtemps, par M. Bjuggren, qui était alors possesseur de la fabrique d'acide sulfurique, à Gripsholm. Il trouva qu'elle n'a point lieu lorsqu'on se sert d'une autre espèce de soufre; et comme il avait appris par un chimiste que la matière rouge devait contenir de l'arsenic, il n'employa plus le soufre de Fahlun.

« Depuis que cette fabrique a été achetée par MM. Gahn, Eggertz et moi, on y a constamment brûlé le soufre de Falhun. Le sédiment rouge qui se forme dans l'acide liquide est toujours resté au fond de la chambre; il avait par conséquent augmenté en quantité de manière à faire une couche de l'épaisseur d'une ligne. »

En outre, comme dans cette fabrique on employait la méthode de condensation, qui consiste à fournir des vapeurs d'acide nitrique à l'acide sulfureux; il arrivait que les vases où s'évaporait l'acide nitrique restaient toujours chargés d'un résidu brun-rougeâtre qui attira d'abord l'attention de M. Berzélius. Ce résidu parut avoir quelques-unes des propriétés du tellure, mais un examen plus attentif y fit soupçonner l'existence d'un corps particulier. C'est alors qu'il fit ramasser avec soin la couche déposée depuis longtemps dans la chambre, et qu'il la soumit à l'analyse. Il en retira du mercure, du cuivre, de l'étain, du fer, du zinc, du plomb, de l'arsenic et du *Sélénium*.

Depuis cette époque, on a découvert au Harz, près de Zorge et de Tilzerode, divers séléniures métalliques dont on retire aujourd'hui le sélénium, savoir: du séléniure de plomb, du séléniure de plomb et du cuivre, du séléniure de plomb et de mercure, enfin du séléniure de plomb et de cobalt. Il est probable que ces divers séléniures, ou du moins le second et le troisième, mélangés avec du sulfure de fer arsenical, ont donné lieu à tous les phénomènes observés par M. Berzélius. Nous allons voir, en effet, que le sélénium est transformé par l'air, à l'aide de la chaleur, en oxide de sélénium gazeux ou en acide sélénieux volatil; mais ces deux composés cèdent leur oxigène à l'acide sulfureux, qui passe à l'état d'acide sulfurique en mettant le sélénium en liberté. Ainsi s'expliquent la présence du sélénium libre dans la chambre, aussi bien que celle de divers séléniures métalliques, qui auront pu se former après coup, ou être entraînés par le courant d'air, pendant la combustion du soufre.

On ne saurait trop recommander aux manufacturiers d'examiner, de temps en temps, les résidus de leurs opérations en grand, surtout lorsqu'ils offrent quelques phénomènes particuliers. C'est ainsi, que l'on a découvert l'iode, le brôme et le sélénium, et cette voie ouverte aux recherches ne sera pas épuisée de sitôt.

SÉLÉNIUM.

207. *Propriétés.* Le sélénium est un corps solide à la température ordinaire; il est peu dur, le couteau le raye aisément; il est cassant

comme du verre, et facile à pulvériser. Sa pesanteur spécifique varie de 4.30 à 4,32, parce qu'il a très souvent de petites cavités au milieu de sa masse. Sa couleur et son aspect ne sont pas constants. Lorsqu'après avoir été fondu il se solidifie promptement, sa surface prend le brillant métallique et une couleur brune très foncée. Il ressemble alors à une hématite polie; sa cassure est conchoïde, vitreuse, de la couleur du plomb, et parfaitement métallique. Si, le sélénium fondu est refroidi très-lentement, sa surface est raboteuse grenue, de la couleur du plomb, et n'est plus polie, sa cassure est grenue, terne, et ressemble parfaitement à celle d'un morceau de cobalt métallique. Si, au moyen du zinc ou de l'acide sulfureux, on le précipite à froid d'une dissolution étendue d'acide sélénieux, il prend une couleur rouge de cinabre; et si on fait bouillir le liquide avec le précipité, celui-ci se contracte et devient presque noir. Lorsque le sélénium est réduit très-lentement, il forme sur le liquide une pellicule brillante d'un jaune d'or.

Le sélénium en très-petites masses ou en fils déliés est transparent, et laisse passer une lumière rouge de rubis.

Dans quelqu'état qu'il soit, sa poudre est d'un rouge foncé; mais elle s'agglutine aisément lorsqu'on la broie, et prend alors une couleur grise et une surface polie, comme cela arrive avec l'antimoine et le bismuth.

Exposé à une chaleur de moins de 100° le sélénium devient mou : quelques degrés au dessus il devient demi-liquide, et se fond complétement; en refroidissant; il reste longtemps mou comme de la cire d'Espagne : on peut le pétrir entre les doigts, et en tirer de longs fils, qui ont une grande élasticité. Il bout et se volatilise au dessous de la chaleur rouge. Chauffé dans une cornue, il produit une vapeur d'une couleur jaune foncé, intermédiaire entre celle du soufre en vapeur et celle du chlore gazeux, et il se condense dans le col en gouttelettes noires; si on le chauffe dans l'air ou dans des vases très-larges, il forme une fumée rouge qui n'a aucune odeur particulière, et qui se dépose sous la forme d'une poudre rouge de cinabre. Si la chaleur est assez forte pour qu'il y ait oxidation, le gaz répand une odeur de radis.

Le sélénium n'est conducteur ni du calorique ni de l'électricité.

Il a peu de tendance à cristalliser; cependant, lorsqu'il se sépare lentement d'une dissolution d'hydrosélénia te d'ammoniaque, il forme sur le liquide une pellicule dont la surface supérieure a une couleur pâle de plomb, et paraît lisse, tandis que la surface opposée, d'une couleur moins foncée, paraît recouverte de petits points brillants. Sous le microscope, toutes les deux font voir une texture cristalline qui paraît appartenir à des cubes ou à des parallélipipèdes. Il se forme quelquefois aussi sur les parois du vase une végétation qui sous la loupe paraît être composée de cristaux prismatiques terminés par des pyramides.

Le sélénium en vapeur ne s'enflamme pas par le contact du gaz oxigène, il se produit seulement un peu d'oxide de sélénium qui communique à ce gaz l'odeur du chou pourri; mais lorsqu'on fait passer un courant de gaz oxigène sur du sélénium bouillant et contenu dans un espace étroit, il brûle avec une flamme dont la lumière est faible et blanche vers la base, mais verte ou verte-bleuâtre à la sommité et sur les bords. Il se sublime de l'acide sélénieux mêlé d'un peu d'oxide de sélénium.

Le sélénium se volatilise dans l'air libre sans altération; chauffé dans un vase fermé et rempli d'air, il se convertit en partie en oxide; et si, lorsqu'on le fait bouillir avec le contact de l'air, on l'approche d'un corps enflammé, il donne aux bords de la flamme une couleur bleu d'azur très-pure, et il s'évapore en répandant une odeur très-forte de chou pourri.

Le sélénium ne décompose pas l'eau pure; il la décompose à l'aide de plusieurs agents, et se combine alors avec l'hydrogène.

L'acide nitrique n'attaque presque pas le sélénium à une basse température; mais, à l'aide de la chaleur, il le dissout avec vivacité, et le convertit en acide sélénieux. L'eau régale le dissout encore plus facilement.

Le sélénium se dissout dans les huiles grasses et dans la cire fondue, mais il ne se combine pas avec les huiles volatiles.

208. *Préparation.* Nous la décrirons, en étudiant l'acide sélénique.

ACIDE HYDROSÉLÉNIQUE.

209. *Préparation.* L'hydrogène sélénié est un gaz incolore, d'une odeur complétement ressemblante à celle du gaz hydrogène sulfuré, mais qui produit une sensation piquante, astringente et douloureuse, analogue à celle qui est causée par le gaz fluosicilique, quoique bien plus forte. Il est extrêmement dangereux. M. Berzélius se trouva fort incommodé pour avoir respiré quelques bulles de ce gaz de la grosseur d'un pois. Il se décompose très-promptement par le contact de l'air et de l'humidité; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'hydrogène sulfuré. L'eau imprégnée de ce gaz n'a qu'une faible odeur; elle a un goût d'œufs pourris, elle tache la peau en brun, elle rougit la teinture de tournesol; par le contact de l'air, elle se décompose et laisse déposer du sélénium. Elle précipite toutes les dissolutions métalliques, même celles de fer et de zinc lorsqu'elles sont neutres. Avec les dissolutions de zinc, de manganèse et de cérium, elle donne des séléniures de couleur de chair; avec les autres métaux les précipités sont des séléniures noirs et bruns. Enfin avec les bases alcalines ou terreuses, elle produit des séléniures solubles, tout comme l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydrosélénique est composé de

1 at. sélénium	495,91	ou bien	97,56
2 at. hydrogène	12,48		2,44
2 at. acide hydro-sel.	508,39		100,0

210. *Préparation.* L'hydrogène et le sélénium se combinent ensemble lorsqu'ils se trouvent en contact, à l'état naissant. Par exemple, lorsqu'on traite le séléniure de potassium par l'acide hydrochlorique. L'acide hydrosélénique, qui se forme a des propriétés tellement analogues à celles de l'acide hydrosulfurique, qu'il est probable que les méthodes en usage, pour se procurer ce dernier gaz, conviendraient aussi à la préparation du premier. M. Berzélius se servit de séléniure de potassium en fragments, qu'il plaça dans une cornue tubulée, et qu'il arrosa d'acide hydrochlorique un peu faible. Le gaz se dégagea de suite et fut recueilli sur le mercure.

OXIDE DE SÉLÉNIUM.

211. L'oxide de sélénium est gazeux, et se distingue par l'odeur forte de chou pourri qu'il exhale ; il est très-peu soluble dans l'eau, et ne paraît pas posséder la propriété de se combiner avec les acides. Il est analogue, par là, au gaz oxide de carbone.

M. Berzélius l'a peu étudié, mais il a constaté sa formation, dans tous les cas où l'on volatilise le sélénium, soit en présence de l'air, soit en présence de l'oxigène, dans des flacons ou des ballons un peu grands. Il n'a pu se le procurer pur.

ACIDE SÉLÉNIEUX.

212. L'acide sélénieux pur est solide, incolore et doué d'un éclat particulier; il a un goût acide pur, qui laisse une sensation brûlante sur la langue; lorsqu'on le chauffe il ne se fond pas; mais il se volatilise à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour distiller l'acide sulfurique. Sa vapeur a l'odeur piquante des acides en général, et la même couleur que le chlore. Il se condense sur les parois des vases en aiguilles tétraèdres très-longues. Il attire très rapidement l'humidité de l'air, devient terne, mais sans tomber en déliquescence. Il est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud. Il cristallise par refroidissement lent en prismes striés, par refroidissement rapide en petits grains, et par évaporation spontanée en étoiles.

Il se dissout aussi en grande proportion dans l'alcool.

L'acide sélénieux se réduit facilement, tant par la voie humide que par la voie sèche. Lorsqu'il est mêlé avec de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique, il est réduit par le fer et par le zinc; le sélénium se dépose sur ces métaux, mais il est mêlé de soufre quand on a fait usage d'acide sulfurique. Le meilleur moyen d'extraire le sélénium d'une dissolution d'acide sélénieux consiste à rendre la liqueur acide, à la faire chauffer et à y ajouter du sulfite d'ammoniaque. L'acide libre dégage l'acide sulfureux du sulfite, et celui-ci passe à

l'état d'acide sulfurique aux dépens de l'oxigène de l'acide sélénieux dont il précipite le sélénium. Le sélénite de potasse, chauffé avec de l'hydrochlorate d'ammoniaque, donne aussi le sélénium réduit ; mais il se vaporise un peu d'acide sélénieux. L'hydrogène sulfuré réduit l'acide sélénieux ; il se forme un sulfure d'une couleur orange foncé. Pour que ce sulfure se sépare complétement, il faut ajouter un peu d'acide hydrochlorique à la liqueur, et faire chauffer.

L'acide sélénieux est un acide assez fort. En général, il paraît rivaliser avec l'acide arsénique, il a peu d'action sur les métaux, même les plus oxidables ; il ne donne point de sels neutres avec les alcalis. Il décompose le nitrate d'argent et le chlorure de plomb.

213. *Préparation*. On l'obtient de diverses manières. 1° En chauffant le sélénium dans une boule de verre, d'un pouce de diamètre, au travers de laquelle on dirige un courant d'oxigène. Le sélénium s'enflamme, l'acide sélénieux qui se forme va cristalliser dans le tube qui fait suite à la boule ; mais par ce procédé on perd du sélénium, en raison de la formation d'une certaine quantité d'oxide de sélénium qui se dégage. 2° En chauffant le sélénium avec de l'acide nitrique. Le sélénium fond, puis il est dissous ; l'acide est décomposé, il se dégage du deutoxide d'azote, et par le refroidissement de la liqueur on obtient de l'acide sélénieux en belles et longues aiguilles prismatiques, striées comme celles que donne le nitrate de potasse. 3° En faisant usage, de la même manière, d'un mélange d'acide nitrique et hydrochlorique (eau régale), et évaporant doucement à siccité, lorsque tout le sélénium est dissous. Il reste une masse blanche qui se sublimerait si on chauffait davantage. C'est encore de l'acide sélénieux pur.

214. *Composition*. L'acide sélénieux est formé de :

1 at. sélénium.	= 495,91 ou bien	71,27
2 at. oxigène.	= 200,00	28,73
2 at acide sélénieux.	= 695,91	100,00

Il correspond à l'acide sulfureux, sous tous les rapports.

ACIDE SÉLÉNIQUE.

Il manquait parmi les composés de sélénium un corps qui pût être comparé à l'acide sulfurique. M Mitscherlich a comblé cette lacune, en faisant connaître un nouvel acide dont nous allons exposer les principales propriétés.

215. *Propriétés*. Cet acide est un liquide incolore, qu'on peut chauffer jusqu'à 280° c. sans qu'il se décompose sensiblement ; mais au delà de cette température la décomposition commence à devenir rapide ; à 290°, on obtient déjà de l'oxigène et de l'acide sélénieux. Chauffé jusqu'à 165°, sa densité est de 2,524 ; à 267°, elle est de 2,60, et à 285° de 2,625 ; cependant il contient déjà un peu d'acide sélénieux. L'acide sélénique contient toujours de l'eau, mais il est très-

difficile d'en déterminer la proportion, parce que, à 280°, il commence déjà à se décomposer : un acide qui avait été chauffé au delà de 280°, et dont on avait soustrait la quantité d'acide sélénieux qu'il pouvait renfermer, s'est trouvé contenir 84,21 d'acide sélénique et 15,75 d'eau. Si l'oxigène de l'eau était à celui de l'acide comme 1 : 3, l'acide devrait être composé sur 100 p. de 87,62 d'acide sec et de 12,38 d'eau. Il est certain que l'acide sélénique se décompose avant qu'il ait abandonné les dernières portions de l'eau qui lui appartient. Il se comporte, comme le ferait l'acide sulfurique, s'il se décomposait à 280°; attendu, que ce n'est que lorsque cet acide est parvenu à 320°, qu'il a perdu assez d'eau pour former un acide hydraté, d'une composition analogue à celle des sulfates neutres.

L'acide sélénique a une grande affinité pour l'eau, et s'échauffe autant avec elle, que l'acide sulfurique. Il se comporte, comme ce dernier acide, avec l'hydrogène sulfuré; il n'en est point décomposé, et l'on peut par conséquent se servir de l'acide hydrosulfurique, pour décomposer le séléniate de plomb ou celui de cuivre. Avec l'acide hydrochlorique, il se comporte d'une manière particulière; en faisant bouillir le mélange, il se forme du chlore et de l'acide sélénieux; aussi peut-il dissoudre l'or et le platine, comme l'eau régale. L'acide sélénique dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène, le cuivre avec formation d'acide sélénieux; il dissout aussi l'or, mais non pas le platine. L'acide sulfureux n'agit en aucune manière sur l'acide sélénique, tandis qu'il réduit facilement l'acide sélénieux. Lorsqu'on voudra, par conséquent, obtenir le sélénium d'une dissolution contenant de l'acide sélénique, il sera nécessaire de commencer par la faire bouillir avec l'acide hydrochlorique, avant d'ajouter de l'acide sulfureux.

L'acide sélénique est peu inférieur à l'acide sulfurique par son affinité pour les bases; si bien, par exemple, que le séléniate de baryte n'est point décomposé complétement par l'acide sulfurique; aussi appartient-il à la classe des acides les plus puissants. Ses combinaisons étant isomorphes avec celles de l'acide sulfurique, et possédant les mêmes formes cristallines et les mêmes propriétés chimiques, on y rencontre tous les phénomènes que présentent les sulfates avec de très-légères mais très-intéressantes modifications.

216. *Préparation* On le forme facilement, en fondant du nitrate de potasse ou de soude avec le sélénium, l'acide sélénieux, un séléniure métallique ou un sélénite. Comme c'est le séléniure de plomb que l'on a trouvé jusqu'ici en plus grande quantité, on l'emploie de préférence; mais il est très-difficile d'obtenir avec ce minéral l'acide sélénique pur, parce qu'il est ordinairement accompagné de sulfures métalliques. On traite par l'acide hydrochlorique ordinaire le séléniure tel qu'on le retire de la terre, afin de dissoudre les carbonates; le résidu qui fait environ le tiers de la masse est mêlé avec un poids

égal de nitrate de soude, et jeté par portions dans un creuset chauffé au rouge ; le plomb se change en oxide, et le sélénium en acide sélénique qui se combine avec la soude. La masse fondue est ensuite traitée par l'eau bouillante, qui dissout seulement le séléniate de soude, le nitrate et l'hyponitrite de soude. Le résidu, bien lavé, ne contient plus de sélénium. On fait bouillir promptement la dissolution ; il se sépare pendant cette opération du séléniate de soude anhydre ; et lorsque ensuite, on laisse refroidir la dissolution, elle donne des cristaux de nitrate de soude. Portée de nouveau à l'ébullition, on obtient une nouvelle quantité de séléniate, et par le refroidissement du nitrate. On continue ainsi ces opérations, jusqu'à ce qu'on ait obtenu tout le séléniate de soude. Ce sel partage avec le sulfate de soude, la propriété d'avoir sa plus grande solubilité dans l'eau, à la température d'environ 33°, et d'en avoir une moindre, soit au dessus, soit au dessous de ce terme. Pour le purifier complétement, on doit changer l'hyponitrite de soude en nitrate, en lui ajoutant de l'acide nitrique ; mais comme le minéral contient des sulfures métalliques, le séléniate de soude contient aussi du sulfate de soude, qu'il n'est point possible d'en séparer par la cristallisation. Tous les essais tentés pour séparer l'acide sélénique de l'acide sulfurique ont été sans succès, par exemple, l'ébullition de l'acide sélénique contenant un peu d'acide sulfurique avec du séléniate de baryte ou de l'hydrate de baryte. Si même on n'ajoute à du séléniate de baryte que la moitié de l'acide sulfurique nécessaire pour saturer le baryte qu'il contient, on séparera bien une grande partie d'acide sélénique, mais il coutiendra toujours de l'acide sulfurique.

On est donc obligé d'extraire le sélénium du séléniate impur qu'on vient de préparer. Pour cela, on le mêle avec de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et en chauffant on recueille du sélénium, de l'azote et de l'eau. Ce sélénium est pur ; on le transforme en acide sélénieux au moyen de l'acide nitrique en excès. On sature les deux acides par le carbonate de soude, on évapore à sec et on chauffe au rouge le mélange de sélénite et de nitrate de soude ; il se reforme ainsi du séléniate de soude, que l'on sépare par le procédé décrit. On dissout ce sel dans l'eau, on le décompose au moyen du nitrate de plomb. Il se forme du séléniate de plomb insoluble et du nitrate de soude soluble. On lave le précipité, et on le traite par un courant d'hydrogène sulfuré qui produit du sulfure de plomb insoluble, et met l'acide sélénique en liberté. On filtre et on évapore avec précaution.

M. Mitscherlich ne dit pas qu'il ait essayé l'évaporation dans le vide ; il est probable qu'elle réussirait.

217. *Composition.* L'acide sélénique sec est formé de

1 at. sélénium	= 495,91	ou bien	62,32
3 at. oxigène	= 300,00		37,68
1 at. acide sélénique	= 795,91		100,00

L'acide sélénique hydraté doit contenir

1 at. acide sélénique	= 795,91	ou bien	87,61
2 at. eau	= 112,48		12,39
	908,39		100,00

CHLORURES DE SÉLÉNIUM.

218. Il en existe deux, l'un solide et l'autre liquide. Le premier contient plus de chlore que l'autre, ainsi que cela s'observe dans les deux chlorures d'iode, dans les deux chlorures de phosphore, etc. Ils se produisent l'un et l'autre aisément.

Deutochlorure. Si l'on fait passer du chlore sur du sélénium dans un tube de verre, les deux substances se combinent avec chaleur, et produisent une matière solide blanche, volatile. Sa vapeur est jaune; elle se condense par le refroidissement en petits cristaux. Le chlorure de sélénium se dissout dans l'eau, en dégageant du calorique et en communiquant à ce liquide une forte saveur acide.

En effet, il décompose l'eau et se transforme en acide hydrochlorique et en acide sélénieux, qui restent dissous.

Il est composé de

1 at. sélénium	= 495,91	ou bien	35,84
4 at. chlore	= 884,00		64,16
	1379,91		100,00

Protochlorure. Il s'obtient au moyen du perchlorure que nous venons de décrire. Si on chauffe cette combinaison avec du sélénium, il se forme un corps huileux, d'un jaune-brunâtre, transparent et volatil. Ce corps se décompose lentement dans l'eau, qui se charge d'acide hydrochlorique et d'acide sélénieux, mais il se dépose du sélénium.

Le protochlorure paraît contenir quatre fois autant de sélénium que le perchlorure, pour une même quantité de chlore.

BRÔMURE DE SÉLÉNIUM.

219. Le brôme paraît former diverses combinaisons avec le sélénium; elles ont été découvertes et examinées par M. Sérullas, qui a cru remarquer que le composé le plus stable était formé de 1 partie de sélénium pour 5 parties de brôme. Pour préparer ces brômures, on réduit le sélénium en poudre et on le projette dans un tube qui contient le brôme. La combinaison s'opère avec chaleur, sifflement, mais sans lumière.

Le brômure de sélénium est solide, rouge-brun, il fume à l'air et exhale l'odeur du chlorure de soufre. Il décompose l'eau et passe à l'état d'acide hydrobrômique et d'acide sélénieux. Quand il contient un excès de brôme ou de sélénium, ces corps deviennent libres. On voit par là que le brômure de sélénium ressemble parfaitement au chlorure, et qu'il est composé comme lui de

1 at. sélénium	= 495,91	ou bien	79,0
4 at. brôme	= 1865,60		21,0
	2361,51		100,0

Lorsqu'on chauffe le brômure de sélénium, une partie se volatilise et l'autre se décompose en brôme et en sélénium.

SULFURE DE SÉLÉNIUM.

220. On trouve dans la nature du soufre sélénifère. C'est donc une combinaison intéressante à examiner. On produit aisément le sulfure pur de sélénium en décomposant l'acide sélénieux dissous dans l'eau, au moyen de l'hydrogène sulfuré. Il se forme de l'eau et du sulfure de sélénium. Ce produit se sépare difficilement du liquide qu'il rend laiteux et de couleur jaune-citron; mais en ajoutant de l'acide hydrochlorique et faisant bouillir, il s'agglutine en masse cohérente, élastique et d'une couleur orange foncée. On peut alors le séparer et le laver aisément. Il est formé nécessairement de

1 at. sélénium	= 495,91	ou bien	55,2
2 at. soufre	= 402,32		44,8
1 at. sulfure	= 898,23		100,0

Le sulfure de sélénium est très-fusible, il est liquide un peu au dessus de 100°. Chauffé plus fortement, il bout et distille, et reste alors transparent par le refroidissement. Il ressemble un peu à l'orpiment fondu. Chauffé à l'air, il s'enflamme, le soufre brûle d'abord puis le sélénium; de manière qu'on n'a dans le principe que l'odeur d'acide sulfureux, et à la fin celle de choux pourris. Si la combustion s'opère dans un tube ouvert aux deux bouts et étroit, le soufre brûle seul et le sélénium se sublime presque pur. Si au contraire, on traite le sulfure au moyen d'un mélange d'acide nitrique et hydrochlorique (eau régale), c'est le sélénium qui s'acidifie, tandis que le soufre finit par rester pur. On reconnaît qu'il ne contient plus de sélénium, lorsqu'il reprend sa belle couleur jaune en se solidifiant par le refroidissement.

En effet, $\frac{1}{100}$ de sélénium combiné au soufre le rend d'un jaune sale; de même $\frac{1}{200}$ de soufre dans le sélénium altère sa belle couleur de rubis, quoiqu'il en augmente la transparence. Il suffit aussi, pour lui communiquer la propriété de s'épaissir lorsqu'on le chauffe fortement, quoiqu'il le rende fusible à une température plus basse.

On a trouvé du soufre sélénifère en divers lieux, mais toujours dans les terrains volcaniques. C'est ici le cas de remarquer, comme nous l'avons déjà fait à l'égard du chlore, du brôme et de l'iode, que les corps semblables par leurs propriétés chimiques affectent très-souvent le même gisement, et se rencontrent fréquemment mêlés ou combinés dans la nature.

Il est probable que le sélénium accompagne souvent le persulfure

de fer. Si on n'en reconnaît pas toujours la présence, c'est que la quantité en est trop petite pour se manifester autrement que par les travaux de l'exploitation en grand. Dans ces circonstances, on a déjà reconnu le sélénium dans l'acide sulfurique fumant préparé en Saxe et en Angleterre, au moyen du sulfate de fer provenant de la combustion du sulfure naturel.

CHAPITRE IX.

Phosphore, hydrogène protophosphoré et perphosphoré; oxide de phosphore, acide phosphorique, phosphoreux, hypophosphorique et hypophosphoreux; chlorures, bromures, iodure et sulfure de phosphore.

221. Le phosphore, est comme on sait, un corps très-inflammable, ou, pour mieux dire, les anciens chimistes donnaient ce nom à toute espèce de corps capable de devenir lumineux, sans qu'il fût nécessaire de le chauffer. Parmi tous leurs phosphores, celui auquel le nom est resté, présente seul les propriétés d'un corps simple; tous les autres sont des combinaisons variées dont le nombre se multiplierait encore chaque jour. Nous entendons aujourd'hui par phosphore un corps simple qui, sous plusieurs rapports, ressemble au soufre et au sélénium, mais qui en diffère essentiellement sous d'autres points de vue, et en particulier par sa facile combustibilité, car il brûle dans l'air, à la température ordinaire. Sa découverte date de 1677. Elle fut le fruit des recherches opiniâtres d'un alchimiste de cette époque. Nous savons aujourd'hui qu'il se rencontre dans l'urine putréfiée un phosphate double d'ammoniaque et de soude, qui se décompose par la chaleur et le charbon, de telle manière, que l'ammoniaque est détruite ou dégagée, tandis que la portion d'acide phosphorique combinée avec ce corps se transforme sous l'influence du charbon en oxide de carbone et phosphore.

Par des manipulations convenables, on peut donc extraire le phosphore de l'urine; mais ces manipulations sont si difficiles à exécuter, qu'aujourd'hui même on aurait quelque peine à réussir entièrement, bien qu'on soit pleinement instruit des divers effets qui doivent résulter de l'action propre à chacun des corps renfermés dans l'urine. On s'explique ainsi comment le phosphore, découvert en 1677, a continué jusqu'en 1737 à faire l'objet d'un commerce secret. On n'ignorait point qu'il était extrait de l'urine, mais tous ceux qui essayaient de le préparer échouaient complétement ou n'obtenaient qu'un succès si incomplet, qu'au lieu de recueillir du phosphore ils en dégageaient à peine assez pour le voir brûler dans les récipients. Il serait plus difficile d'expliquer comment les alchimistes du temps ont pu en obtenir, si on ne savait qu'ils se croyaient certains de rencontrer dans

l'urine l'agent philosophique nécessaire à la transmutation des métaux. Kunckel, qui donna son nom au phosphore, disait que si l'on savait ce que vaut l'urine, on gémirait d'en voir perdre une seule goutte. Il ne faut donc pas s'étonner qu'avec de telles croyances les alchimistes aient fait sur les produits de l'urine des observations pratiques propres à les diriger avec assez de certitude, dans leurs manipulations sur cette matière.

222. Voici, du reste, l'historique de la découverte de ce corps singulier. Un bourgeois de Hambourg, nommé Brandt, dans l'espoir de trouver l'agent mystérieux qui devait changer les métaux en or, se voua pendant plusieurs années à de pénibles recherches sur l'urine. De même que ses confrères il ne trouva pas ce qu'il cherchait, mais plus heureux, il trouva ce qu'il ne cherchait point. Il découvrit le phosphore, et si ce succès ne contribua pas à augmenter beaucoup sa fortune, du moins son nom passera à la postérité; récompense qui a manqué à beaucoup d'alchimistes plus ingénieux peut-être, mais moins favorisés que lui. Il fit part de sa découverte à Kunckel; celui-ci vint à Hambourg, et engagea Kraft, un de ses amis, à s'y rendre aussi, dans l'espoir qu'en se réunissant ils pourraient faire l'acquisition du secret de Brandt. Kraft s'y rendit en effet; mais agissant pour lui seul et sans voir Kunckel, il acheta le procédé moyennant 200 richsdales, sous la condition expresse qu'il ne serait jamais communiqué à Kunckel, par l'inventeur.

Ce dernier, outré de cette perfidie, revint chez lui à Wittemberg, et soumit à son tour l'urine à tant de recherches, qu'il parvint à extraire le phosphore, et qu'il l'obtint même plus pur que Brandt. Il continua à préparer cette matière, qui fut alors généralement désignée sous le nom de *phosphore de Kunckel.*

De son côté, le célèbre Boyle, en Angleterre, ayant vu du phosphore entre les mains de Kraft, et sachant qu'on l'extrayait d'une matière appartenant au corps humain, se livra à des recherches suivies, au moyen desquelles au bout d'une année il parvint, à son tour, à faire aussi du phosphore. Il communiqua son procédé à Godfrey Hankwit, qui pendant longues années, après la mort de Boyle et de Kunckel, demeura seul en possession du commerce de cette substance, qui restait toujours extrêmement rare et se trouvait réservée aux riches cabinets du temps.

Ce n'est pas toutefois, qu'on ne fît bien des tentatives, mais personne n'arrivait à donner un procédé sûr et constant dans ses effets. Enfin un étranger vint à Paris en 1737, et vendit au gouvernement un procédé que Hellot fut chargé d'exécuter et d'examiner. Il le fit conjointement avec Geoffroy, Dufay et Duhamel. Le procédé réussit, et sa description fut publiée dans les mémoires de l'académie, pour l'année 1737. Pour faire concevoir les difficultés de ce traitement, il suffit de dire qu'après un travail long et pénible, on retira de cinq muids d'urine trente-huit livres de résidu par l'évaporation, et de celui-ci

tout au plus *quatre onces de phosphore*, au moyen de quatre distillations.

Ce procédé éprouva par la suite quelques améliorations, mais il fut tout à fait rejeté lorsque Schéele et Gahn eurent découvert la présence de l'acide phosphorique en grande quantité dans les os de tous les animaux. C'est de là qu'on extrait encore le phosphore aujourd'hui.

PHOSPHORE.

225. *Propriétés*. Ce corps est solide à la température ordinaire; il n'a pas de saveur lorsqu'il est pur, à cause de son insolubilité dans l'eau; mais ses dissolutions en ont une qui se rapproche de celle de l'ail. Il est si flexible qu'on peut en plier sept ou huit fois la même baguette en sens contraire sans la rompre. Il suffit de $\frac{2}{600}$ de soufre pour le rendre cassant. Tous les instruments tranchants le coupent sans difficulté; l'ongle lui-même le raie aisément Son odeur est faible ; elle rappelle celle de l'ail ou de l'hydrogène impur. Souvent le phosphore est transparent et sans couleur ; quelquefois il a une teinte jaunâtre, quelquefois encore il est jaunâtre et translucide comme la corne. Lorsqu'il est très-pur et qu'on l'a distillé plusieurs fois, il acquiert souvent la propriété singulière de noircir par un refroidissement subit. Pour donner naissance à ce phénomène, on fond le phosphore à 60° ou 70° c., on en prend deux parties, dont l'une, abandonnée à elle-même et lentement refroidie, conserve sa transparence et sa teinte ambrée, et dont l'autre, plongée rapidement dans l'eau froide, devient subitement noire. Cette couleur disparaît et reparaît à volonté par la fusion et par l'espèce de trempe qu'on vient de décrire. M. Thénard a le premier observé cette propriété.

La densité du phosphore est de 1.77. Exposé à la chaleur, ce corps ne tarde point à fondre. Sa fusion commence à 43° c. environ. Lorsqu'il est complétement fondu et qu'on le laisse refroidir sans l'agiter, il ne commence à se solidifier que vers 37° ou 38° c.; mais alors la solidification est rapide, et le thermomètre remonte tout à coup à 42 ou 43° c. En le chauffant davantage on peut le réduire en vapeurs; celles-ci commencent à se former à une température assez basse; mais sous la pression ordinaire le phosphore n'entre en véritable ébullition qu'à 290° c, et s'il est pur, il conserve cette température jusqu'à ce que l'évaporation soit terminée.

La distillation du phosphore exige des ménagements particuliers, à cause de l'énergie singulière avec laquelle ce corps s'enflamme au contact de l'air, à une température élevée. On peut l'exécuter de plusieurs manières. La première consiste à placer le phosphore dans une petite cornue dont le col est plongé dans de l'eau qu'on maintient à 60 ou 80° c On chauffe la panse, et lorsque le phosphore se volatilise, il vient se condenser dans l'eau et se rendre au fond du vase qui la renferme. Il faut beaucoup de soin pour bien conduire cette

opération, qui du reste se pratique rarement. En effet, l'absorption se ferait aisément si la cornue venait à se refroidir; elle pourrait donc casser, et le phosphore serait projeté sur l'opérateur, qui risquerait d'en être cruellement brûlé. Il vaut mieux employer un tube recourbé plusieurs fois, dans lequel on dirige un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène sec. Le phosphore est placé dans la première courbure où il est chauffé, celle qui suit sert de récipient. On isole ensuite, en coupant le tube, la portion qui renferme le phosphore distillé après y avoir fait passer un peu d'eau. On fond le phosphore et on le moule à la manière ordinaire. Il est rare qu'on ait besoin d'une grande quantité de phosphore distillé ; aussi ce procédé doit-il être préféré.

224. Le phosphore brûle lentement dans l'air à la température ordinaire. Il y devient presque subitement lumineux, et il s'en exhale des fumées acides qui ne sont autre chose que de l'acide hypophosphorique. Cette combustion lente passe aisément à une combustion des plus vives qui produit de l'acide phosphorique. Il suffit pour cela d'élever un peu la température du phosphore soit en le maniant, soit en plaçant plusieurs morceaux de phosphore les uns près des autres dans l'air, soit encore en y laissant le phosphore pendant quelque temps en été. Il est donc indispensable de tenir le phosphore sous l'eau quand on le manie, et si l'on est obligé de le sortir, il faut éviter de le toucher, ou bien le replonger de temps en temps dans l'eau pour le refroidir, et prendre garde surtout d'en mettre plusieurs fragments près les uns des autres dans l'air, quand on dispose une expérience.

D'après cela, il est évident qu'on ne peut conserver le phosphore que dans un gaz dépourvu d'oxigène ou dans l'eau. C'est ce dernier moyen qu'on emploie de préférence, parce qu'il est plus commode. On met les bâtons de phosphore dans un flacon fermant à l'émeril et rempli d'eau bouillie. S'il y a de l'air dans l'eau ou dans le flacon, il se produit bientôt de l'acide hypophosphorique qui reste en dissolution dans l'eau. En outre, si le flacon est exposé aux rayons solaires, le phosphore se recouvre d'une croûte opaque et épaisse de couleur orangée : c'est l'oxide rouge de phosphore. S'il ne reçoit que la lumière diffuse, le phosphore devient également opaque à sa surface, mais la croûte formée est blanche; c'est alors de l'hydrate d'oxide de phosphore qui se forme. Enfin si le flacon est enfermé dans une boîte qui ne laisse pas pénétrer la lumière, le phosphore y conserve sa transparence indéfiniment. J'en ai du moins conservé ainsi pendant plusieurs années sans altération.

M. Vogel a même vu le phosphore devenir rouge sous l'influence des rayons solaires dans le vide, dans le gaz azote, dans l'hydrogène; ce qui semblerait indiquer que l'altération dont nous venons de parler n'exige pas le concours de l'air, et qu'elle peut s'effectuer probablement par la décomposition de l'eau.

Ces circonstances montrent qu'il doit être difficile de conserver du phosphore sans qu'il se produise un peu d'oxide; aussi, toutes les fois qu'on soumet ce corps à la distillation, reste-t il un résidu rouge d'autant plus abondant, que le phosphore a été plus longtemps soumis aux diverses influences dont nous venons de parler.

225. *Préparation.* Nous ne dirons rien de l'ancien procédé; il n'est plus en usage. Celui qu'on emploie aujourd'hui est fondé sur l'existence d'une quantité considérable de sous-phosphate de chaux dans les os. C'est de ce sous-phosphate qu'on l'extrait. A cet effet, on le traite par l'acide sulfurique; on le transforme ainsi en phosphate acide de chaux, qu'on calcine avec du charbon dans une cornue de grès. L'excès d'acide se décompose, cède son oxigène au charbon qui passe à l'état d'oxide de carbone, tandis que le phosphore devenu libre vient se condenser dans les récipients. La théorie de cette opération est fort simple, mais il n'en est pas de même de son exécution; on ne réussit qu'au moyen de différentes précautions que nous allons indiquer.

Les os qu'on emploie ordinairement sont ceux de bœuf, de mouton ou de cheval. Ils contiennent, outre le sous-phosphate de chaux, du carbonate de chaux, quelques sels encore, mais en quantité insignifiante, et en outre 30 pour 100 de matière animale qu'il faut d'abord détruire. On y parvient en la brûlant. A cet effet on allume du feu dans un grand fourneau à réverbère, puis on y projette quelques os par l'ouverture du dôme. Lorsque ceux-ci sont bien enflammés, on en ajoute d'autres et ainsi de suite jusqu'à ce que le fourneau soit à moitié rempli. On détermine un grand tirage en ajoutant au dôme un tuyau de poêle qui va se rendre dans la cheminée. L'appareil ainsi disposé, l'opération continue d'elle-même. On retire les os calcinés par la porte du foyer, on en ajoute de frais par celle du dôme, et pourvu qu'on ait soin de n'en pas mettre trop à la fois, et de maintenir le cendrier propre, la combustion est assez complète pour que les gaz dégagés ne soient pas incommodes pour le voisinage. On voit que cette opération n'exige aucune dépense, les os employés fournissent eux-mêmes le combustible qu'elle nécessite.

Par la calcination, les os deviennent noirs d'abord, parce que l'hydrogène, l'oxigène et l'azote de la substance animale ne peuvent en se dégageant emporter tout le charbon. Il faut beaucoup de temps pour que ce charbon déposé dans la masse osseuse, brûle jusqu'au centre de celle-ci. S'il restait trop de parties noires dans les os qu'on retire, on les remettrait dans le fourneau.

226. La calcination faite, on pulvérise les os. On passe la poudre au tamis, et on la divise par portions de six kilogrammes. On place chacune de ces doses dans autant de baquets de bois. On délaie la poudre avec une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie liquide, puis on ajoute peu à peu, en remuant toujours avec une spa-

tule en bois, quatre ou cinq kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Il se produit beaucoup de chaleur, le carbonate de chaux décomposé donne lieu à un prompt dégagement d'acide carbonique, le sous-phosphate de chaux cède une partie de sa base à l'acide sulfurique : il reste donc dans le baquet un mélange de sulfate de chaux, de phosphate acide de chaux et d'un excès d'acide sulfurique. Si l'on n'avait pas soin de remuer constamment la matière, le sulfate de chaux se prendrait en masse et formerait des grumeaux volumineux qui préserveraient une partie du phosphate de l'action de l'acide sulfurique. Quand la matière commence à se refroidir, elle s'épaissit de plus en plus et se prendrait même en masse dure si l'on n'ajoutait promptement environ vingt litres d'eau. On laisse le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, afin que l'acide ait le temps d'agir sur tous les points. Au bout de ce temps, on remplit le baquet d'eau bouillante ; on jette le tout sur une toile, et on exprime le résidu solide. On a ainsi une première eau de lavage. On délaie ce résidu dans une nouvelle portion d'eau bouillante ; on passe de nouveau sur la toile, on exprime de nouveau, ce qui procure une seconde eau de lavage ; enfin on répète cette opération une troisième fois : le résidu doit alors être insipide et peut être jeté ; ce n'est plus que du sulfate de chaux. La première eau de lavage est mise à part, on la laisse reposer, on la tire à clair et on l'évapore ; la seconde et la troisième servent à faire les deux premiers lavages d'un autre baquet, pour lequel on n'emploie donc qu'un seul lavage à l'eau pure. On continue de la sorte de baquet en baquet, évaporant toujours les premières eaux et consacrant toujours à des lavages subséquents la seconde et la troisième.

227. Les eaux de lavage contiennent du phosphate acide de chaux, de l'acide sulfurique et du sulfate de chaux. Il faut d'abord se débarrasser de ce dernier, qui est assez abondant, parce qu'on a employé beaucoup d'eau, et que d'ailleurs l'excès d'acide en facilite la dissolution. On y parvient en évaporant la liqueur presque à siccité dans une chaudière de plomb ou de cuivre. Le sulfate de chaux cristallise en aiguilles soyeuses. On ajoute alors de l'eau trois ou quatre fois le volume du résidu, on porte à l'ébullition et on filtre. Le sulfate de chaux reste presque entièrement sur le filtre. La nouvelle liqueur consiste en phosphate acide de chaux presque pur, ou bien retenant seulement de l'acide sulfurique libre.

On l'évapore alors de nouveau jusqu'à consistance sirupeuse ; puis on la met dans une bassine de cuivre, dont le fond est luté en dehors avec de l'argile. On y ajoute le quart de son poids de charbon calciné ou de braise de boulanger réduite en poudre ; on mêle bien et on chauffe, jusqu'à ce que le fond de la bassine devienne rouge. Le lut extérieur a pour objet de garantir celle-ci de l'oxidation ; on pourrait la remplacer par une bassine en fonte. La plus grande partie de

l'eau se dégage, et l'acide sulfurique libre, s'il en restait, serait volatilisé ou décomposé par le charbon.

228. C'est ce dernier mélange qui est employé à l'extraction du phosphore. On voit qu'il consiste en phosphate acide de chaux, charbon et eau ; car, malgré la température élevée qu'on vient d'employer, le phosphate acide et le charbon retiennent de l'humidité. En chauffant ce mélange à la chaleur blanche, le phosphate acide se transforme en phosphate neutre, tandis que son excès d'acide est ramené à l'état de phosphore par le charbon. La présence de l'eau occasionne d'ailleurs quelques phénomènes accidentels que nous signalerons. Il est à remarquer au sujet de ce mélange que les premiers chimistes qui l'ont employé croyaient que l'acide phosphorique s'y trouvait pur et qu'il avait cédé toute sa chaux à l'acide sulfurique. Plus tard, Fourcroy et Vauquelin reconnurent qu'il était passé seulement à l'état de phosphate acide ; d'où l'on serait tenté d'inférer qu'il conviendrait d'employer une plus grande proportion d'acide sulfurique, afin d'enlever davantage de chaux, et d'éviter la perte de l'acide qui reste en forme de phosphate neutre. Cette opinion a été réfutée par M. Javal, qui s'est assuré que l'acide phosphorique pur, mêlé de charbon, ne donnait que peu ou point de phosphore. Il se volatilise à une température plus basse que celle qui est nécessaire à sa décomposition, et échappe de la sorte à l'influence du charbon; un phosphate de chaux trop acide ne convient pas non plus par la même raison. Une partie de l'acide se sublime avant la température nécessaire à la réaction du charbon. Ainsi le hasard avait mieux servi qu'ils ne le pensaient, les chimistes qui se sont occupés les premiers de cette extraction. M. Javal propose même de diminuer la dose de l'acide au lieu de l'augmenter, mais les résultats de la préparation en grand montrent que cette précaution n'est pas utile.

229. Il est nécessaire de porter beaucoup de soin dans la disposition de l'appareil. On introduit le mélange provenant de trois traitements chacun de six kilogr. d'os calcinés, dans une cornue de grès telle, que celui-ci la remplisse aux quatre cinquièmes ou à peu près. Cette cornue doit être bien choisie, d'un grès très-réfractaire, et doit avoir été lutée avec le plus grand soin, assez longtemps d'avance pour que ce lut soit bien sec. On la place dans un grand fourneau à réverbère, on ajuste à son col une large allonge en cuivre, qui se recourbe et vient plonger jusqu'au fond d'un bocal à moitié rempli d'eau. Ce bocal est fermé par un bouchon que l'allonge traverse, et qui porte en outre un tube droit, long de trois pieds et large d'un demi-pouce au moins, afin qu'il ne soit pas engorgé par la vapeur de phosphore, pendant le cours de la distillation.

D'ailleurs on lute avec soin, au moyen d'un lut terreux, la jointure de la cornue et de l'allonge. A cet effet, on enfonce entre deux, au moyen d'une spatule, assez de lut pour remplir l'intervalle ; puis on applique une première couche de lut par dessus, et lorsqu'elle est

sèche, on en met une seconde qui sert à réparer les fentes de la première, et même une troisième s'il y avait lieu. On lute de même toutes les jointures du fourneau, afin d'éviter les courants d'air, qui contrarieraient le tirage, et qui d'ailleurs pourraient faire casser la cornue.

230. Les luts étant secs, on allume du feu dans le cendrier, et on le maintient ainsi pendant trois quarts d'heure ou une heure. On porte alors ce feu dans le foyer, et on ajoute peu à peu du charbon allumé dans le fourneau. Il faut procéder assez lentement pour que la cornue mette au moins trois heures à passer au rouge. On ajoute toujours du charbon allumé jusqu'à ce que le fourneau soit presque plein. A cette époque on met du charbon noir par le dôme et on continue d'en ajouter ainsi sans attendre que la cornue soit jamais à nu, car le contact du charbon froid pourrait la fêler. Suivant le tirage et le vide du fourneau, il faut en mettre toutes les cinq minutes, ou même de deux en deux minutes. Pour exciter ce tirage on ajuste au dôme un tuyau de poêle de cinq ou six pieds, qui va s'engouffrer dans la cheminée. Dès que la cornue est portée au rouge il se dégage des gaz; leur production continue jusqu'à la fin de l'opération et sert à régler sa marche. Si le dégagement est trop rapide, on ferme un peu le registre du tuyau; s'il se rallentit, on dégorge la grille du foyer avec une baguette de fer, et s'il cesse, il y a lieu de craindre que la cornue ne soit cassée. Pour s'en assurer, on examine d'abord le lut qui joint la cornue et l'allonge, s'il perd on le répare, et si on n'aperçoit plus de lueurs phosphoriques vers ce point, et que d'ailleurs le feu soit bien vif, il faut enlever le tuyau du poêle et ramener brusquement la flamme qui s'échappe du dôme avec la main vers la figure, afin de s'assurer si elle a une odeur phosphoreuse. Quand elle la possède, on est sûr que la cornue s'est fendue, et si l'opération n'est pas très-avancée, il convient de conserver la matière qui reste dans la cornue, parce qu'elle peut servir en la chargeant dans une autre. Pour cela on ferme le dôme au moyen d'une brique, on retire le feu qu'on enferme dans un étouffoir, et lorsque la cornue est refroidie, on la brise, on charge le résidu dans une nouvelle cornue et on recommence.

L'opération dure vingt-quatre ou même trente heures. Dix-huit kilog. de cendre d'os fournissent, quand elle est bien conduite, deux kilog. de phosphore brut.

Les produits gazeux très-abondants qui se forment, rendent l'absorption impossible pendant toute la durée de la distillation, pourvu que le feu soit soutenu. A la fin, on l'évite en abaissant un peu le bocal, de manière que l'allonge ne plonge plus que d'un pouce dans l'eau. De cette manière l'air rentre, peu à peu, dans la cornue, et le refroidissement s'opère tranquillement.

231. En substituant au tube droit un tube recourbé qui s'engage sous des flacons pleins d'eau, on peut recueillir les gaz qui se dégagent

et les examiner. On voit alors que dès l'instant où la cornue est rouge il se produit de l'oxide de carbone et d'hydrogène carboné, provenant évidemment de la décomposition de l'eau par le charbon. Au bout de quatre ou cinq heures de feu la nature des gaz change, le phosphore commence à passer, et l'on recueille de l'oxide de carbone et de l'hydrogène phosphoré. Si ce dernier gaz se dégage, il faut admettre qu'il restait de l'eau dans la matière. et que cette eau décomposée donne de l'oxide de carbone et de l'hydrogène phosphoré; mais la plus grande partie de l'oxide de carbone provient de la décomposition de l'acide phosphorique lui-même. Ces deux derniers gaz continuent à se produire pendant toute la durée de l'opération. Il ne serait pas inutile de s'assurer si le gaz inflammable qui se forme est bien du gaz hydrogène phosphoré, comme on le dit, et si ce n'est pas simplement de l'oxide de carbone saturé de vapeur de phosphore, ce qui suffirait pour le rendre inflammable au contact de l'air. Une portion assez notable de phosphore échappe toujours en effet à la condensation. Elle traverse le récipient et se dépose en poussière sur les parois du tube.

232. Le phosphore qui se dégage au commencement de l'opération est à peu près pur. Il n'en est pas de même de celui qui se produit vers la fin : tandis que le premier coule promptement dans le bocal, l'autre au contraire se condense dans l'allonge, dans le col de la cornue même, et résiste là, sans se fondre, à une température assez élevée; celui-ci au lieu de la couleur citrine et de la transparence ordinaire du phosphore, offre une couleur rougeâtre, quelquefois même noirâtre, et une opacité qui indique assez qu'il est combiné avec quelque matière étrangère. On a supposé qu'il était combiné avec du charbon; je croirais plus volontiers que c'est avec du silicium, provenant des parois de la cornue.

Pour purifier le phosphore brut, on prend un morceau de peau de chamois, on le mouille bien avec de l'eau froide, on y place le phosphore avec un peu d'eau, et on l'enferme en faisant avec la peau un nouet que l'on ficelle bien. On porte ensuite ce nouet dans une terrine d'eau bouillante, où on le tient plongé jusqu'à ce que l'eau soit parvenue à 45 ou 50° c., alors on comprime fortement le nouet, soit avec les mains, soit au moyen d'une pince. Le phosphore s'écoule très-pur et fort transparent, tandis que les matières étrangères restent dans le nouet. Celui-ci contient alors une poudre noirâtre, ou plus souvent rouge, qui, chauffée avec de l'acide nitrique faible, fournit encore du phosphore pur. L'acide détruit les matières étrangères, quelle que soit leur nature, qui n'est pas bien connue.

La peau de chamois ne peut servir qu'une fois ; ses mailles se trouvent engorgées de saletés qui passeraient avec le phosphore, si on essayait de l'employer de nouveau.

233. Il reste enfin à donner une forme commode au phosphore, c'est ordinairement celle de cylindres longs et étroits. On y parvient

en le moulant dans des tubes de verre. Pour cela on choisit des tubes légèrement coniques de neuf à dix pouces de long et de deux lignes de diamètre environ. On plonge une de leurs extrémités dans le phosphore fondu, et on aspire doucement avec la bouche par l'autre, jusqu'à ce que le phosphore soit arrivé à un ou deux pouces de la bouche. On ferme alors l'extrémité inférieure du tube avec le doigt, et on transporte le tube dans de l'eau très-froide, où on le plonge brusquement. Le phosphore se solidifie et on le pousse hors du tube au moyen d'une baguette de bois ou de verre. Si on craignait quelque accident, et il en est arrivé de ce genre, on pourrait substituer à l'aspiration par la bouche celle qui résulte du gonflement d'une vessie de gomme élastique que l'on a comprimée : on ajusterait, au moyen d'un bouchon, une de ces vessies à l'extrémité du tube, on la comprimerait pour en chasser l'air, on plongerait l'autre bout du tube dans le phosphore, puis abandonnant peu à peu la vessie à son élasticité naturelle, celle-ci se gonflerait, le phosphore serait aspiré, et quand il aurait atteint la hauteur convenable, on porterait le tube dans l'eau froide, en prenant les précautions indiquées. On pourrait remplacer l'aspiration par la bouche de tant de manières, qu'il serait à souhaiter qu'on ne pratiquât jamais sans nécessité une opération de ce genre, que la moindre inadvertance peut rendre si dangereuse.

234. *Usages.* Le phosphore est employé surtout dans les laboratoires ; on l'a pendant quelque temps mis à profit dans le traitement du platine, mais ce procédé est abandonné ; enfin on s'en sert encore pour faire des briquets de trois sortes qui sont assez répandus.

Le premier et le plus simple de tous consiste à fondre un petit fragment de phosphore dans un petit flacon ou dans un tube bouché, d'un pouce de longueur ou à peu près. Dès que le phosphore est fondu on ferme le vase avec un bouchon de liége, et le briquet est préparé. Pour s'en servir on prend deux allumettes soufrées, l'une un peu forte, l'autre ordinaire ; on enfonce la première dans le briquet, on gratte la surface du phosphore de manière à en enlever un peu ; celui-ci reste adhérent au soufre. Il suffit alors de frotter rapidement le bout de l'allumette sur un morceau de feutre ou de liége rude pour que le phosphore prenne feu et enflamme le soufre. L'acide phosphorique produit, imprégnant le bois de l'allumette, empêche souvent sa combustion, de sorte qu'elle s'éteint presque toujours avant qu'on ait eu le temps de s'en servir. On évite cet inconvénient en consacrant la première allumette à allumer la seconde. Celle-ci à toujours le temps de s'enflammer et ne s'éteint pas une fois qu'elle a pris feu. Si l'on frottait l'allumette chargée de phosphore sur un corps dur et lisse telle que le verre, la porcelaine, elle ne s'enflammerait pas.

Le second briquet ne diffère du premier qu'en ce que l'on introduit dans le petit vase qui contient le phosphore, pendant que celui-ci est en fusion, une petite baguette de fer rouge pour y mettre le feu. En répétant cette opération à deux ou trois reprises, on détermine la

formation d'un peu d'oxide de phosphore, qui reste mêlé à l'excès de phosphore et le rend spontanément inflammable. On bouche le flacon avec soin, on le laisse refroidir et on le conserve pour l'usage, toujours bien houché. Il suffit pour s'en servir de plonger l'allumette et d'enlever un peu de matière en la retirant. An contact de l'air elle s'enflamme; la quantité de phosphore emportée étant moins grande, l'allumette s'éteint plus rarement que dans le cas précédent; mais comme il s'est formé un peu d'acide phosphorique en même temps que l'oxide de phosphore, ces briquets attirent très-fortement l'humidité de l'air, et au bout de peu de jours, si on s'en est servi souvent, ils sont hors de service.

La troisième espèce de briquets phosphoriques est connue sous le nom de briquet de *mastic inflammable.* L'allumette qu'on y plonge s'enflamme. en effet, sans frottement dès qu'elle arrive au contact de l'air. Ces briquets n'attirent pas l'humidité de l'air, ils conservent donc leurs propriétés jusqu'à la fin. Leur fabrication est tenue secrète; cependant il est assez facile de les imiter. En effet, ces briquets doivent renfermer de l'oxide de phosphore, et par conséquent de l'acide phosphorique. mais pour que ce dernier n'attire pas l'humidité de l'air, il faut le combiner avec une base terreuse, telle que la chaux ou la magnésie. Il paraît qu'on emploie cette dernière de préférence. On prépare donc le briquet, comme s'il s'agissait de celui que nous avons décrit en second lieu, puis on ajoute de la magnésie calcinée, et on remue bien jusqu'à ce que le phosphore soit solidifié. On a ainsi du phosphore très-divisé, mêlé d'oxide; et d'ailleurs les portions d'acide phosphorique produites ou qui se produiraient plus tard forment avec la magnésie un sous-phosphate, qui n'attire pas l'humidité de l'air. On prétend toutefois que par ce procédé, qui donne de bons briquets, on ne reproduit pas entièrement ceux qui furent désignés sous le nom indiqué plus haut, et dont les briquets magnésiens ne sont qu'une imitation.

Dans le commerce on emploie ordinairement de petits flacons en plomb au lieu de tubes ou de flacons en verre; mais il est rare qu'au bout de quelque temps le bouchon, qui est aussi en plomb, ne se trouve pas soudé au flacon de manière à mettre celui-ci hors de service. Il serait plus commode de remplacer ces bouchons par de simples houchons en liége, imprégnés de cire, à chaud, si on voulait les rendre moins perméables à l'air et à l'humidité.

HYDROGÈNE PROTOPHOSPHORÉ.

235. *Propriétés.* Il est gazeux, incolore, d'une odeur alliacée très-forte, peu soluble dans l'eau, qui en dissout $\frac{1}{8}$ de son volume d'après M. Davy, sans action sur les couleurs végétales. Sa densité est de 1,214. Il se conserve sans altération, pourvu qu'il soit à l'abri du contact de l'eau aérée. Il se mêle à l'air ou même à l'oxigène sans

prendre feu à la pression ordinaire, mais si l'on fait le mélange sous une pression plus faible, il y a détonation. Les produits de la combustion varient : si l'oxigène est en excès, il se forme de l'eau et de l'acide phosphorique; si c'est le gaz phosphoré, il se produit de l'eau et de l'acide phosphoreux, ou même de l'acide phosphoreux et de l'hydrogène libre. On détermine ordinairement cette combustion, soit en élevant la température du mélange, soit au moyen d'une étincelle électrique.

Le chlore le détruit subitement. Il y a vive inflammation et production d'acide hydrochlorique et de chlorure de phosphore si on introduit le gaz phosphoré dans le chlore ; ou bien d'acide hydrochlorique, de chlorure de phosphore et de phosphore libre, si l'on fait l'inverse. Le brôme doit décomposer aussi ce gaz à froid ; l'iode et le soufre ne l'altèrent qu'à l'aide de la chaleur. Il se forme toujours des hydracides, et le phosphore devient libre ou se combine avec l'excès du corps employé.

L'acide hydriodique se combine tout à coup avec l'hydrogène protophosphoré. Le composé qui en résulte est formé de volumes égaux de chacun de ces gaz. Il est solide, blanc, volatil, cristallise en cubes, et se détruit très-facilement, soit qu'on le traite par l'eau, par les bases puissantes, ou même par les acides qui contiennent de l'eau. Dans tous les cas, l'hydrogène phosphoré devient libre, l'acide hydriodique reste dissous dans l'eau ou combiné avec les bases; et lorsqu'on s'est servi d'un acide faible, il se dissout simplement dans l'eau que cet acide renferme.

Tous les acides n'agiraient pourtant pas de la même manière. En effet, l'acide sulfurique peut se combiner avec le gaz hydrogène protophosphoré, qu'il dissout avec une rapidité remarquable. Cette combinaison éphémère est bientôt altérée, même à la température ordinaire. Il se développe de l'acide sulfureux, et il se décompose du phosphore; l'eau la détruit aussi, et le gaz s'échappe et s'enflamme quelquefois, à cause de la haute température que le mélange de l'acide et de l'eau produit tout à coup. Il est donc probable que l'hydriodate d'hydrogène phosphoré serait décomposé par cet acide, de telle manière que l'acide hydriodique deviendrait libre et que l'hydrogène phosphoré se combinerait à l'acide sulfurique.

Ces résultats indiquent assez que l'hydrogène protophosphoré joue le rôle de base à l'égard des acides puissants.

La plupart des métaux, à l'aide de la chaleur, s'emparent du phosphore de l'hydrogène protophosphoré, mettent son hydrogène en liberté et passent à l'état de phosphures métalliques.

236. *Préparation.* On l'obtient en général en soumettant dans une petite cornue, l'acide hypophosphorique concentré, à l'action d'une douce chaleur. Il se dégage de l'hydrogène protophosphoré, et il reste de l'acide phosphorique. Nous verrons plus bas que l'acide hypophosphorique peut être considéré comme une combinaison d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux. Dans ce cas, c'est ce der-

nier qui agirait seul, et nous ne considérons ici que lui. Voici l'expression exacte de la réaction :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
4 at. acide phosphoreux	= 2769,20	3 at. acide phosphorique.	= 2676,90
6 at. eau	= 337,46	4 at. hydrog. protophosp.	= 429,76
	3106,66		3106,66

On voit que l'eau est nécessairement décomposée, et que tandis que son oxigène se combine avec une portion de l'acide phosphoreux, son hydrogène enlève le phosphore à une autre portion, qui cède aussi son oxigène à la précédente.

237. *Composition.* Pour la déterminer exactement, il faut tenir compte de l'hydrogène libre qui se rencontre quelquefois dans le gaz préparé comme on vient de le dire. Pour cela, on fait usage de sulfate de cuivre, qui absorbe l'hydrogène phosphoré et qui ne produit aucun effet sur l'hydrogène libre. En traitant ensuite le gaz par le chlorure de mercure ou bien par le cuivre métallique à l'aide de la chaleur, on détermine la proportion d'hydrogène qu'il contient. Dans le premier cas, celui-ci produit de l'acide hydrochlorique; dans le second, il devient libre. L'expérience se fait dans une cloche courbe; l'hydrogène phosphoré seul est décomposé, et l'on voit qu'un volume en donne trois d'acide hydrochlorique, ou bien un et demi d'hydrogène. En faisant détoner le gaz hydrogène protophosphoré avec un excès d'oxigène, on voit en outre qu'il en exige deux fois son volume. Si quatre vol. d'hydrogène protophosphoré en absorbent huit d'oxigène, il y en a trois qui ont été employés par l'hydrogène et cinq par le phosphore. Nous verrons plus loin que ces cinq vol. en exigent deux de phosphore pour faire de l'acide phosphorique. On trouve donc :

1 at. phosphore	= 196,15 ou bien	91,28
3 at. hydrogène	= 18,73	8,72
2 at. hyd. protophosphoré	= 214,88	100,00

HYDROGÈNE PERPHOSPHORÉ.

238. *Propriétés.* Ce corps diffère peu du précédent; comme lui il est gazeux, incolore, peu soluble dans l'eau, sans action sur les couleurs. Sa densité est de 1,751; il est altéré de la même manière par le chlore, l'iode, le brôme, le soufre. Il se combine aussi avec le gaz hydriodique; le composé formé ressemble au précédent, mais ne contient qu'un demi-volume d'hydrogène perphosphoré pour un de gaz acide. Ce composé se détruit dans les mêmes circonstances que l'autre, mais il donne lieu constamment à un dépôt de phosphore et à un dégagement de gaz hydrogène protophosphoré. L'action de l'acide sulfurique concentré présente un phénomène semblable; le gaz est absorbé probablement en passant à l'état d'hydrogène protophos-

phoré, car il y a dépôt subit de phosphore. L'action des métaux est encore la même.

La différence la plus remarquable réside dans l'action de l'air ou de l'oxigène. Tandis que ces gaz peuvent être mélangés avec l'hydrogène protophosphoré sous la pression ordinaire, le gaz perphosphoré donne lieu au contraire, à une formation subite d'eau et d'acide phosphoreux. L'inflammation est vive et se présente toujours si le gaz n'a point été mêlé d'avance avec neuf ou dix fois son volume d'hydrogène; en ce cas, l'inflammation n'aurait lieu qu'à l'aide de la chaleur.

Lorsqu'on fait passer bulle à bulle l'hydrogène perphosphoré dans l'air, chacune d'elles s'enflamme subitement en produisant de l'eau et de l'acide phosphoreux qui s'élèvent sous forme de vapeurs blanches dans l'atmosphère. Ces vapeurs prennent presque toujours la forme d'une couronne, qui s'élargit peu à peu, à mesure qu'elle s'élève dans l'air, et finit par disparaître. Ce phénomène se reproduit dans la fumée des pièces d'artillerie et dans beaucoup d'autres circonstances; mais il est difficile de le réaliser d'une manière constante et remarquable dans aucune combustion, si ce n'est dans celle de l'hydrogène perphosphoré.

Quand au lieu d'introduire le gaz dans l'air on le fait passer dans l'oxigène, l'inflammation est si vive que l'œil n'en peut soutenir l'éclat. Néanmoins il y a toujours dépôt de phosphore.

L'hydrogène perphosphoré se conserve rarement pendant quelques jours; il est souvent détruit au bout de quelques heures. Il se décompose aussi par la chaleur bien au dessous du rouge; il se détruit encore à 0°, et à plus forte raison à une température moindre. Une série d'éteincelles électriques le détruit également. Dans tous les cas il se dépose du phosphore, et le gaz passe à l'état d'hydrogène protophosphoré.

259. *Préparation.* On l'obtient en introduisant quelques grammes d'eau dans une éprouvette remplie de mercure, et faisant passer dans celle-ci du phosphure de calcium ou de barium réduits en poussière et renfermés dans un morceau de papier joseph. La réaction est très-prompte d'abord, mais elle ne se termine qu'au bout de quelques heures. Il se dégage du gaz hydrogène perphosphoré et du gaz hydrogène; il reste dans l'eau un hypophosphite de baryte ou de chaux.

On l'obtient encore en mettant le phosphore, à chaud, en contact avec une base salifiable puissante, dissoute ou délayée dans l'eau; la potasse ou la chaux sont celles auxquelles on donne la préférence. On fait une dissolution de potasse, on l'introduit dans une petite cornue, on y ajoute quelques fragments de phosphore, on adapte un tube recourbé à la cornue et on chauffe doucement. Le gaz se dégage bientôt; il brûle en arrivant dans la partie vide de la cornue, jusqu'à ce que l'oxigène soit absorbé tout entier ou à peu près. Ces combustions s'arrêtent bientôt, le résidu d'azote est expulsé, et lorsque le

gaz s'enflamme au bout du tube, on peut plonger celui-ci dans l'eau ou le mercure pour recueillir le gaz. Si on plongeait le tube plus tôt, il y aurait absorption à cause du vide que la disparition de l'oxigène détermine dans l'appareil.

Enfin, si l'on veut employer la chaux, il faut en préparer une bouillie épaisse, en former des boules dans le centre desquelles on place un petit morceau de phosphore, introduire ces boules dans une fiole que l'on remplit aux trois quarts de chaux éteinte bien saturée d'eau. On adapte un tube recourbé à la fiole, ou chauffe doucement, et lorsque le gaz brûle à l'extrémité du tube, on porte l'appareil sur l'eau ou le mercure pour recueillir le produit.

On obtient encore dans ces deux derniers cas du gaz hydrogène perphosphoré, du gaz hydrogène et des hypophosphites. Si l'on chauffait trop longtemps, les hypophosphites eux-mêmes seraient détruits, il se dégagerait beaucoup d'hydrogène et un peu d'hydrogène protophosphoré ; aussi remarque-t-on qu'à la fin de l'opération, surtout lorsqu'on emploie la chaux, le dégagement qui paraissait près de s'arrêter devient tout à coup plus vif que jamais. On obtient de grandes quantités de gaz, mais il n'est plus inflammable spontanément. Nous reviendrons sur la théorie exacte de ces phénomènes en examinant les oxides et les hypophosphites d'une manière générale.

240. *Composition.* Ce gaz s'analyse par les mêmes procédés que le précédent ; il contient :

3 at. phosphore	= 588,45	ou bien	94,02
6 at. hydrogène	= 37,46		5,98
4 at. hydrog. perphosph.	= 625,91		100,00

241. *Etat naturel et usages.* Les deux gaz que nous venons d'étudier sont sans usages. Ils se rencontrent, à ce que l'on croit, dans la nature, et contribuent à donner naissance aux feux follets qui s'observent dans les marais et les cimetières humides. Le gaz formé dans l'intérieur de la terre s'échappe par les fissures que celle-ci présente, et vient brûler dans l'atmosphère. A défaut d'observations précises, je puis citer un fait qui s'accorde avec cette supposition. Le musée de Genève avait une grande quantité d'alcool impur qui avait servi à conserver des animaux et plus particulièrement des poissons, à ce que je crois me rappeler. Cet alcool fut remis à M. Leroyer, pharmacien habile, qui se chargea de le purifier. On le distilla sur du chlorure de calcium, mêlé de chaux vive, puis on évapora le résidu à l'air libre pour retrouver le chlorure employé. Pendant les premiers instants de l'évaporation il ne se présenta rien de particulier; mais lorsque le chlorure eut acquis une consistance sirupeuse, il s'en dégagea des torrents d'un gaz qui brûlait au contact de l'air, en offrant toutes les apparences de l'hydrogène perphosphoré. Ce dégagement dura plusieurs heures, et ne s'arrêta que lorsque la masse fut presque entièrement desséchée. On ne peut l'attribuer qu'à la décomposition par

la chaux ou par le feu d'une matière animale que l'alcool avait dissoute. On sait, du reste, que la matière cérébrale contient du phosphore dans un état particulier et en quantité remarquable. Les cadavres, dans les cimetières ainsi que dans les marais, peuvent donc très-probablement éprouver des réactions qui donnent naissance à du gaz phosphoré sans qu'il y ait lieu d'en être surpris.

OXIDE DE PHOSPHORE.

242. Le phosphore se combine en plusieurs proportions avec l'oxigène. Il forme quatre composés acides bien distincts, faciles à préparer, mais dont la composition n'offre pas une série régulière. Il produit en outre d'autres composés qui ont été décrits comme des oxides de phosphore. Ceux-ci sont loin d'être suffisamment connus pour qu'il soit facile de statuer quelque chose de précis à leur égard. Toutes les fois que, dans les opérations auxquelles on soumet le phosphore, il reste des résidus pulvérulents, susceptibles de s'enflammer à l'aide de la chaleur, donnant les mêmes produits que le phosphore; mais moins fusibles que lui et pouvant s'enflammer spontanément, on les considère comme essentiellement formés d'oxide de phosphore. Le phosphore bien pur et récemment distillé ne fournit point ou fournit peu d'oxide; ce dernier ne se montre que dans les circonstances suivantes :

Lorsqu'on enferme sous l'eau, dans un flacon mal fermé, des fragments de phosphore et qu'on les abandonne à eux-mêmes, à la lumière diffuse, ils se recouvrent d'une croûte blanche, pulvérulente, plus ou moins épaisse : c'est de l'oxide de phosphore hydraté. D'un autre côté, si l'on prend du phosphore ainsi altéré et qu'on le distille, il laisse un résidu d'un rouge orangé, pulvérulent, que l'on regarde comme l'oxide de phosphore sec. Ce même résidu se retrouve lorsqu'on brûle dans l'oxigène ou l'air, du phosphore couvert d'oxide blanc. Ces deux produits sont donc moins combustibles et moins volatils que le phosphore. Toutefois on sait que le phosphore mêlé d'oxide est plus inflammable que celui qui est pur, ce qui n'est pas contradictoire.

Quelques chimistes regardent le produit rouge et le produit blanc comme deux oxides distincts; mais est-il bien sûr que ce soient des oxides? Ce sujet réclame un nouvel examen. Du reste, on purifie le phosphore souillé d'oxide, soit par la fusion et la peau de chamois, soit par l'ébullition avec un peu d'acide nitrique affaibli, qui acidifie promptement tout l'oxide.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

243. L'acide phosphorique, de même que l'acide sulfurique, nous est connu sous deux états distincts : à l'état sec et à l'état d'hydrate. Il partage encore avec lui la propriété de retenir si fortement l'eau, qu'une fois combiné avec elle la chaleur ne peut la lui enlever.

ACIDE PHOSPHORIQUE SEC.

244. *Composition.* L'acide phosphorique est formé de :

2 at. phosphore	= 392,3	ou bien	43,97
5 at. oxigène	= 500.0		56,03
1 at. acide	= 892,3		100,00

245. *Préparation.* On ne peut l'obtenir qu'au moyen de la combustion vive du phosphore dans l'air ou l'oxigène sec. On place sur le mercure une soucoupe remplie de chaux vive, que l'on recouvre d'une grande cloche remplie d'air. Au bout de quelques heures celui-ci est desséché; alors on met sur une autre soucoupe bien sèche une coupelle en terre d'os bien sèche aussi, dans laquelle on introduit deux ou trois morceaux de phosphore soigneusement essuyés. On les allume et on recouvre le tout avec la cloche pleine d'air sec. La combustion du phosphore donne naissance à de l'acide phosphorique, qui se répand dans la cloche sous forme d'une épaisse fumée blanche, et qui ne tarde pas à s'y condenser en produisant des flocons neigeux. Lorsque l'oxigène commence à manquer dans la cloche, on peut rendre un peu d'air sec au moyen d'un syphon contenant quelques morceaux de chlorure de calcium ou de chaux vive. Quand la combustion est terminée, que les vapeurs se sont bien déposées, on retire la cloche et on enlève la coupelle en terre d'os, que l'on jette dans l'eau pour éviter la combustion du phosphore qu'elle pourrait contenir encore. On ramasse l'acide phosphorique déposé comme une toile d'araignée tant sur la capsule que sur le mercure et les parois intérieures de la cloche. A peine est-il arrivé au contact de l'air que déjà il en a absorbé l'humidité; aussi est-il presque impossible de le conserver ou de l'étudier sous cette forme.

246. *Propriétés.* Comme on voit, il est solide, blanc, pulvérulent, plus pesant que l'eau, très-acide, très-soluble dans l'eau, probablement fusible et volatil à une haute température.

Projeté dans l'eau, il se combine avec elle et se dissout en produisant une chaleur si vive, qu'il en résulte un sifflement comparable à celui d'un fer rouge qu'on y plonge. Le liquide évaporé laisse de l'acide phosphorique hydraté pour résidu.

ACIDE PHOSPHORIQUE HYDRATÉ.

247. *Propriétés.* Il est solide, sans couleur, sans odeur, très-aigre et même caustique; il rougit fortement le tournesol; il est plus pesant que l'eau. Il se ramollit bien au dessous de la chaleur rouge, et même une fois bien fondu on voit qu'à ce degré de chaleur il est encore en fusion parfaite; par le refroidissement il se solidifie et donne un verre bien transparent. A une température rouge et au dessus il se vaporise. On se sert d'un creuset de platine pour le fondre, car l'acide phosphorique en fusion attaque les vases de verre ou de

terre, et les troue promptement; il agit même sur l'argent avec le contact de l'air. Ce métal absorbe l'oxigène de celui-ci et passe à l'état de phosphate.

L'acide phosphorique n'a d'action sur le platine qu'autant qu'il aurait le contact du charbon ou de gaz charbonneux. Dans ce cas, il se formerait promptement du phosphure de platine très-fusible, et le creuset serait percé.

Il est sans action sur l'oxigène et l'air; il s'empare seulement avec énergie, à la température ordinaire ou à une température inférieure, de l'eau que ces gaz contiennent.

248. *Préparation.* On l'obtient soit en traitant le perchlorure de phosphore par l'eau, soit en brûlant le phosphore par l'acide nitrique, soit en décomposant le phosphate d'ammoniaque par le feu, soit en décomposant le phosphate de baryte par l'acide sulfurique, soit enfin en décomposant le phosphate de plomb par l'acide hydrosulfurique.

249. Le premier procédé est fort simple. On verse le perchlorure de phosphore dans l'eau par petites portions; on agite pour faciliter le mélange au fur et mesure. Le perchlorure disparaît, et l'eau devient fortement acide. Il se produit ainsi de l'acide hydrochlorique et de l'acide phosphorique en vertu de la décomposition de l'eau. En évaporant la liqueur, l'eau en excès et l'acide hydrochlorique se dégagent; il reste de l'acide phosphorique pur. L'opération se fait dans une cornue jusqu'à ce que l'acide soit parvenu à une consistance sirupeuse; mais à cette époque il attaquerait le verre; on doit donc le transvaser dans un creuset de platine, qu'on place lui-même dans un creuset de terre. On chauffe peu à peu jusqu'au rouge obscur, et on coule l'acide, qui se prend en masse vitreuse. Celle-ci doit être enfermée encore chaude dans un flacon à l'émeri bien sec.

250. Le second procédé est d'une exécution moins facile, en raison des gaz nombreux qui se développent pendant la réaction. On place dans une cornue de verre 30 grammes de phosphore, on y ajoute 200 grammes d'acide nitrique à 20° de l'aréomètre de Beaumé, on met la cornue sur un fourneau, après y avoir ajusté un ballon tubulé, muni d'un tube droit ou recourbé; quelques charbons placés sous la cornue suffisent pour déterminer la réaction. L'acide nitrique se décompose, cède une portion ou même la totalité de son oxigène au phosphore, et il se forme de l'acide phosphorique qui reste dans la cornue, et de l'oxide d'azote ou de l'azote qui se dégagent à l'état gazeux. La production de ces gaz est si brusque, quelquefois, qu'on ne saurait trop surveiller la marche de l'opération. L'effervescence du liquide peut servir à diriger le feu; si elle est très-faible, on élève la température; on enlève le feu dans le cas contraire. Comme la quantité d'acide prescrite ne suffit pas ordinairement pour brûler tout le phosphore, quand la distillation est terminée on remet dans la cornue le liquide distillé qui contient beaucoup d'acide non décomposé. Tout le phosphore étant dissous ou plutôt acidifié, on continue la distillation

jusqu'à ce que la liqueur commence à prendre une consistance sirupeuse, alors on la verse dans un creuset de platine pour achever l'évaporation.

251. Le troisième procédé est le plus en usage de tous. On réduit le phosphate d'ammoniaque en poudre, on le chauffe dans un creuset de platine, peu à peu, jusqu'au rouge; l'ammoniaque se décompose ou se dégage sous forme de gaz, et l'acide hydraté reste au contraire sous sa forme ordinaire. L'eau provient du phosphate, qui ne peut être obtenu sec. D'après M. Dulong, l'acide ainsi préparé retient un peu d'ammoniaque, même après avoir été longtemps exposé à l'action du feu. Il ne faut, pour rendre la décomposition complète, qu'arroser le résidu d'un peu d'acide nitrique à plusieurs reprises, et élever à chaque fois la température jusqu'au rouge. L'acide pur, lorsqu'il est dissous dans un peu d'eau et mêlé de potasse en fragments, se combine avec elle sans exhaler d'odeur ammoniacale.

252. Le quatrième procédé est plus sûr. On se procure du phosphate de baryte, par double décomposition; on le prend encore humide, et on le dissout dans l'acide nitrique; on étend d'eau, puis on ajoute la quantité d'acide sulfurique faible strictement nécessaire à la précipitation de la baryte. On a ainsi du sulfate de baryte insoluble qu'on peut séparer par le filtre, et la liqueur ne contient que de l'acide nitrique et de l'acide phosphorique dont on opère la séparation par une simple distillation.

253. Le cinquième procédé, peu en usage, consiste à traiter le phosphate de plomb obtenu par double décomposition, et délayé dans l'eau, au moyen d'un courant d'acide hydrosulfurique longtemps continué. Il se forme du sulfure de plomb insoluble, de l'eau, et l'acide phosphorique est mis en liberté. En filtrant et évaporant on obtient ce dernier.

Il est évident que les procédés les plus économiques sont les trois derniers, puisqu'il n'est pas nécessaire d'employer du phosphore, et que tous les phosphates peuvent s'obtenir des os calcinés par des méthodes peu coûteuses.

254. *Usages*. Cet acide n'en a pas lorsqu'il est pur; mais à l'état de combinaison, il est susceptible de quelques applications utiles. Le phosphate de soude est employé en médecine comme purgatif; celui de chaux sert à faire les coupelles d'essayeur; il est employé par les verriers pour obtenir des verres laiteux. Celui de plomb se trouve dans la nature, et on en extrait le plomb, dans quelques mines. Celui de cobalt sert à préparer la belle couleur bleue connue sous le nom de bleu Thénard. Enfin le phosphate de fer et celui de manganèse se trouvent assez souvent dans la nature, et accompagnent diverses mines de fer dont ils altèrent les produits, d'une manière fâcheuse.

ACIDE PHOSPHOREUX.

255. *Propriétés.* On ne le connaît qu'à l'état d'hydrate ; il est blanc, très-aigre, sans odeur et cristallisable en aiguilles confuses. Par la chaleur, il se transforme en hydrogène protophosphoré qui se dégage, et en acide phosphorique qui reste dans l'état sirupeux ; d'où l'on voit que l'eau est décomposée, et que son oxigène et son hydrogène contribuent également à faire passer l'acide phosphoreux à l'état d'acide phosphorique (256).

256. *Composition.* Elle est très-simple, car l'acide phosphoreux consiste en

2 at. phosphore	= 392,50	ou bien	56,67
3 at. oxigène	= 300.00		43,33
1 at. acide	= 692,50		100,0

Elle se déduit de la composition du protochlorure de phosphore (269), de même qu'au moyen du perchlorure on trouve celle de l'acide phosphorique (267).

257. *Préparation.* On ne peut se procurer cet acide qu'au moyen de l'action que l'eau exerce sur le protochlorure de phosphore : elle est décomposée par ce chlorure ; son hydrogène s'unit au chlore, et son oxigène au phosphore ; d'où résultent de l'acide hydrochlorique et de l'acide phosphoreux. Par une évaporation convenable, l'eau en excès, ainsi que l'acide hydrochlorique se dégagent, tandis que l'acide phosphoreux reste dans la cornue, où il cristallise par le refroidissement.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE OU PHOSPHATIQUE.

258. L'acide hypophosphorique est sans usage ; son existence comme acide distinct est même douteuse, car il se comporte dans tous les cas ainsi que le ferait une combinaison d'acide phosphorique et phosphoreux. Ce qu'il offre de remarquable, c'est sa production constante dans tous les cas de combustion lente du phosphore. On le confondit pendant quelque temps avec l'acide phosphorique lui-même; mais Lavoisier, et plus tard M. Théuard et M. Dulong en ont étudié la composition de manière à ne pas laisser de doute sur la proportion d'oxigène qui s'y trouve. M. Dulong a constaté en outre que l'acide hypophosphorique se détruit, dès qu'on le combine avec les bases, et qu'il donne naissance ainsi à des phosphates et des phosphites.

259. L'acide hypophosphorique peut s'analyser soit en déterminant la quantité d'oxigène absorbée, à froid, par un poids connu de phosphore, comme l'a fait M. Thénard, soit en déterminant la quantité de chlore nécessaire pour faire passer l'acide hypophosphorique à l'état d'acide phosphorique, comme l'a fait M. Dulong. Il est formé de

6 at. phosphore	= 1176	ou bien	44,33
15 at. oxigène	= 1300		55,67
	2476		100,00

Composition qu'on peut établir ainsi :

4 at. phosphore + 10 oxigène = 2 at. acide phosphorique.
2 at. phosphore + 3 oxigène = 1 at. acide phosphoreux.

Ce qui répugne moins à l'esprit que la composition bizarre indiquée par l'analyse, quand on considère l'acide hypophosphorique comme un acide simple. Toutes ses propriétés, du reste, se laissent bien expliquer en le supposant formé de 2 at. acide phosphorique combinés avec 1 at. acide phosphoreux.

260. L'acide hypophosphorique est toujours liquide, plus dense que l'eau, visqueux, incolore, très-aigre, et d'une odeur légèrement alliacée; on n'a pas pu l'obtenir solide ni privé d'eau.

Quand il est concentré et qu'on l'expose à l'action du feu, il se décompose rapidement et fournit de l'acide phosphorique sirupeux qui reste dans le vase, et de l'hydrogène protophosphoré qui se dégage. Il se comporte dans ce cas comme l'acide phosphoreux lui-même, si ce n'est qu'il fournit davantage d'acide phosphorique et moins d'hydrogène protophosphoré.

261. On se procure l'acide hypophosphorique par un procédé nécessairement très-long, mais du moins fort simple. On prend des tubes de verre, dont l'une des extrémités est effilée à la lampe; on introduit dans chacun d'eux un cylindre de phosphore un peu moins long que le tube, on en dispose à côté les uns des autres 30 à 40 dans un entonnoir dont on reçoit le bec dans un flacon placé sur une assiette couverte d'eau; on a soin que les bâtons de phosphore ne se touchent pas. On recouvre alors l'appareil d'une cloche percée de deux trous sur ses parois, et dont les bords viennent plonger dans l'eau de l'assiette. Par ce moyen, l'air est toujours humide dans la cloche, son renouvellement est lent, ce qui prévient la perte de l'acide et l'accélération de la combustion. Il est d'ailleurs nécessaire que l'air soit humide pour que l'acide hypophosphorique produit puisse se saturer d'eau et s'écouler dans l'entonnoir, et de là dans le flacon, sans quoi il formerait vernis à la surface des baguettes de phosphore, et la combustion serait arrêtée. L'acide ainsi préparé est faible; on le concentre d'abord par une douce chaleur, ensuite dans le vide au moyen de l'acide sulfurique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

262. *Propriétés.* Cet acide est liquide, très-sapide, incristallisable; il est plus pesant que l'eau, on ne peut l'obtenir sec. Soumis à l'action du feu, il ne tarde point à se décomposer en gaz hydrogène protophosphoré qui se dégage, en phosphore qui devient libre et en acide phosphorique. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions;

il enlève l'oxigène à divers corps oxidés, d'une manière très énergique ; cependant il peut s'unir à un grand nombre de bases salifiables, de manière à former des sels particuliers. Ces sels sont tous doués d'une solubilité remarquable ; ils ne cristallisent même que très-difficilement, et sont en général déliquescents.

263 *Préparation.* M. Dulong a découvert cet acide qui se forme toutes les fois qu'on traite un phosphure alcalin par l'eau ; celle-ci se décompose, et de là résultent de l'acide hypophosphoreux, ou plutôt un hypophosphite et de l'hydrogène perphosphoré. On préfère à tous les autres le phosphure de barium, parce qu'il est facile une fois que la réaction de l'eau est terminée de précipiter toute la barite au moyen d'une quantité convenable d'acide sulfurique faible. Lorsque la liqueur ne contient plus ni baryte ni acide sulfurique, on filtre, on évapore d'abord à l'aide d'une douce chaleur, puis on termine la concentration dans le vide au moyen de l'acide sulfurique concentré.

M. Rose, qui vient d'étudier les hypophosphites, trouve ce procédé peu sûr, et préfère le suivant. On délaye de la barite dans l'eau, on y ajoute du phosphore et on fait bouillir ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré, et il se forme de l'hypophosphite de barite. L'opération terminée, on filtre le liquide qui contient ce sel, et on y ajoute un excès d'acide sulfurique. On sépare le sulfate de barite par le filtre, et on met la nouvelle liqueur en contact avec du carbonate ou de l'oxide de plomb. Il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'hypophosphite qui l'est beaucoup. La liqueur filtrée de nouveau est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qui sépare le plomb à l'état de sulfure, et laisse l'acide hypophosphoreux libre.

264. *Composition* L'acide hypophosphoreux peut être considéré de deux manières : comme un acide simple, et dans ce cas il contiendrait

4 at. phosphore	= 784.60	ou bien 72,34
3 at. oxigène. .	= 300,00	27,66
1 at. acide. .	= 1084,60	100,00

Ou bien encore comme un sel acide à base d'hydrogène perphosphoré ; dans ce cas il serait formé de

1 at. acide phosphorique . . =	2 at. phosphore	= 392,30
	5 at. oxigène	= 500,00
2 at. hydrogène perphosphoré. =	2 at. phosphore	= 392,30
	4 at. hydrogène	= 24,96
1 at. phosphate acide d'hydrog. phosphoré		= 1309,56

De telle sorte que lorsqu'on l'analyse en le transformant en acide phosphorique, il faut lui ajouter en effet 5 at. oxigène pour acidifier le phosphore de l'hydrogène phosphoré d'abord, puis 2 at. oxigène pour brûler l'hydrogène, ce qui fait 7 at. Or, comme l'acide phosphorique obtenu n'en contient que 10, on en conclut que l'acide employé n'en renfermait que 3 seulement, quoiqu'il pût fort bien en contenir 5 et même davantage, en raison de l'hydrogène libre.

Dans cette dernière supposition, les produits que l'acide fournit par l'action du feu seraient nécessairement de l'acide phosphorique, du phosphore et de l'hydrogène protophosphoré, ainsi que l'expérience le démontre.

L'acide hypophosphoreux et l'acide hypophosphorique sont donc probablement des composés secondaires, et non pas des acides primitifs, comme l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux.

D'ailleurs l'acide phosphorique est le seul composé d'oxigène et de phosphore qui jouisse d'une grande stabilité. Tous les autres passent à cet état par l'action de la chaleur ; ils y sont ramenés aussi par beaucoup de corps oxigénés auxquels ils enlèvent l'oxigène; le chlore, le brôme et l'iode opèrent la même transformation en décomposant l'eau de ces acides, et passant eux-mêmes à l'état d'acide hydrochlorique, hydrobrômique ou hydriodique. M. Darcet fils a montré qu'au moyen de l'acide hypophosphorique et de l'iode on obtenait, à l'aide d'une douce chaleur, de l'acide hydriodique gazeux, très-pur ; ce qui constitue un procédé préférable à celui qui a été indiqué en parlant de la préparation de l'acide hydriodique.

CHLORURES DE PHOSPHORE.

265. On en connaît deux. Ils s'obtiennent l'un et l'autre directement, et possèdent beaucoup de propriétés communes. Leur plus grande différence réside dans la composition ; aussi nous sera-t-il facile de les étudier simultanément.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

266. *Propriétés.* Il est blanc, solide, volatil ; il rougit le papier de tournesol, quelque soin qu'on prenne pour le dessécher. Il est décomposé par l'oxigène à l'aide d'une chaleur rouge, en chlore et acide phosphorique ; il l'est aussi par l'hydrogène en acide hydrochlorique et en phosphore; il l'est encore par beaucoup de métaux qui se transforment en chlorures et phosphures. Il se combine avec l'ammoniaque sèche, et produit ainsi une masse blanche, sans saveur, ni odeur, fixe au feu, peu soluble dans l'eau et peu altérable par les alcalis. D'après M. Grouvelle, elle pourrait néanmoins se transformer par l'action de l'eau en hydrochlorate et phosphate neutres d'ammoniaque. L'eau fait d'abord passer ce chlorure à l'état d'hydrate liquide ; mais il est difficile de préparer cet hydrate, car pour peu qu'il reste lui-même en contact avec un excès d'eau, il passe à l'état d'acide hydrochlorique et phosphorique en décomposant ce liquide; aussi le perchlorure de phosphore répand-il à l'air des vapeurs blanches assez épaisses et très-piquantes.

267. *Composition.* Il est formé de :

5 at. chlore	= 1106,60 ou bien	84,94
1 at. phosphore	= 196.15	15,06
2 at. perchlorure	= 1302,75	100,00

M. Dulong s'en est assuré directement, c'est-à-dire en pesant le perchlorure formé par une quantité déterminée de phosphore.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.

268. *Propriétés.* Celui-ci est liquide, incolore, transparent, plus dense que l'eau, très-fumant et très-caustique. Il bout à 78° c. La densité de sa vapeur est égale à 4,875. Il ne rougit pas le papier de tournesol bien sec. L'ammoniaque en précipite du phosphore, et le transforme en deutochlorure avec lequel il se combine. Il se comporte d'ailleurs comme le perchlorure de phosphore, soit avec l'oxigène, soit avec l'hydrogène et les métaux. Il dissout aisément le phosphore, surtout à chaud. Par le refroidissement, celui-ci se dépose tantôt en poudre, tantôt sous forme cristalline. L'eau en précipite le phosphore et décompose le protochlorure, comme à l'ordinaire. Par une évaporation ménagée on volatilise le chlorure, et le phosphore reste. Aussi quand on plonge un morceau de papier joseph dans ce chlorure chargé de phosphore, le papier prend-il feu au bout de quelques instants, lorsque par suite de l'évaporation du chlorure, le phosphore s'est déposé et s'est enflammé lui-même au contact de l'air.

269. *Composition.* Le protochlorure est formé de :

3 at. chlore	= 663,96	ou bien	77,19
1 at. phosphore	= 196.13		22,81
2 at. protochlorure	= 861,11		100,00

On le démontre, en traitant par l'eau, une quantité déterminée de protochlorure, précipitant l'acide hydrochlorique au moyen du nitrate d'argent et pesant le chlorure d'argent, bien lavé. Le poids du chlore étant connu on a par soustraction celui du phosphore.

270. *Préparation.* Les deux chlorures se préparent de même. On place le phosphore dans une cornue tubulée bien sèche. Par la tubulure on fait arriver un courant de chlore bien sec lui-même. Le phosphore s'enflamme, se combine avec le chlore et produit d'abord du protochlorure liquide. En arrêtant l'opération avant que tout le phosphore ait disparu, bouchant la cornue et la laissant en repos pendant quelques jours, tout le perchlorure formé se trouve ramené à l'état de protochlorure. On distille à une douce chaleur pour séparer l'excès de phosphore. Celui-ci reste dans la cornue et le protochlorure se dégage. Si, au lieu d'arrêter le courant de chlore, comme nous venons de le dire, on le continue au contraire jusqu'à ce que toute la matière soit solidifiée, et même un peu après, on aura le perchlorure chargé d'un peu de chlore libre ; mais en chauffant doucement, celui-ci sera dégagé et entraînera à peine du perchlorure, pourvu que la température ne dépasse point 100° c.

BRÔMURES DE PHOSPHORE.

271. M. Balard a fait connaître deux brômures de phosphore. Ils s'obtiennent en mettant en contact du phosphore et du brôme bien

secs. L'action est vive; elle est accompagnée de chaleur et de lumière. Les deux brômures se forment simultanément, et se distinguent en ce que le protobrômure est liquide, et le perbrômure solide et cristallisé. Du reste, en mettant une nouvelle quantité de brôme en contact avec le protobrômure, on le fait passer à l'état de perbrômure, de même qu'en mettant un excès de phosphore dans le perbrômure on peut le ramener à l'état de protobrômure. Ce dernier peut même dissoudre un excès de phosphore, mais la distillation l'en débarrasse aisément.

Le protobrômure est encore liquide à 12°; il répand à l'air des vapeurs piquantes; traité par l'eau, il se décompose en acide phosphoreux et acide hydrobrômique.

Le perbrômure, quoique solide à la température ordinaire, peut être fondu en un liquide rouge qui, chauffé plus fortement, se transforme en vapeurs de la même nuance. Par le refroidissement, il cristallise en rhombes ou en aiguilles d'une couleur jaune. Il répand aussi des vapeurs au contact de l'air. Traité par l'eau, il se décompose en acides phosphorique et hydrobrômique.

IODURE DE PHOSPHORE.

272. Le phosphore s'unit à l'iode en diverses proportions, avec dégagement de chaleur et sans lumière. Une partie du premier et huit du second donnent une combinaison d'un rouge orangé brun, fusible à environ 100°, et volatile à une température plus élevée. En la mettant en contact avec l'eau, il se dégage du gaz hydrogène phosphoré; il se précipite des flocons de phosphore, et l'eau, qui est incolore, contient de l'acide phosphoreux et de l'acide hydriodique.

Une partie de phosphore et seize d'iode produisent une matière d'un gris-noir, cristallisée, fusible à 29°. L'acide hydriodique qui en résulte, en la mettant dans l'eau, est incolore, il se forme de l'acide phosphoreux et il ne se dégage pas de gaz hydrogène phosphoré.

Une partie de phosphore et 24 d'iode donnent une matière noire, fusible en partie à 46°. L'eau la dissout avec une vive chaleur, mais la dissolution a une couleur brune très-intense qu'on ne peut parvenir à lui faire perdre qu'en la tenant longtemps exposée à une douce chaleur.

La proportion de 1 de phosphore à 16 d'iode résulte à peu près du rapport du phosphore à l'iode, en supposant que le phosphore se change en acide phosphoreux. La suivante de 1 de phosphore à 24 d'iode donnerait de l'acide hydriodique si le phosphore se changeait en acide phosphorique. Mais quand l'eau employée est en trop grande quantité, il reste de l'iode libre qui se dissout dans l'acide hydriodique formé et il ne se produit que de l'acide phosphoreux. Celui-ci

ne convertit l'iode en acide hydriodique en passant lui-même à l'état d'acide phosphorique que par la concentration : c'est la raison pour laquelle avec la proportion de 1 de phosphore à 24 d'iode on obtient un acide très-coloré, parce qu'il tient beaucoup d'iode en dissolution. On voit donc qu'il se forme toujours de l'acide phosphoreux lorsque le phosphore est en excès, et de l'acide phosphorique dès que l'iode est au dessus de 16 parties pour 1 de phosphore et qu'on évapore la liqueur.

SULFURE DE PHOSPHORE.

273. *Propriétés.* Le soufre et le phosphore forment en se combinant des composés variés qui déterminent tous la décomposition de l'eau, à la température ordinaire, et donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré, de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphoreux. A la température de 80 ou 100°, cette réaction est même assez rapide pour donner lieu à de violentes explosions. Ces composés sont généralement impurs, à cause de l'oxide de phosphore et d'autres matières qu'ils contiennent; les sulfures de phosphore sont volatils, d'une couleur blanchâtre, tirant sur le vert ou le rouge, suivant le cas; ils sont tantôt liquides, tantôt demi-solides, tantôt solides selon les proportions qui les constituent. Ils s'enflamment à la température ordinaire, bien plus aisément que le phosphore. Ils sont plus fusibles que le soufre ou le phosphore, et conservent quelquefois leur fluidité à une température ordinaire.

Si l'on agite un de ces composés avec une solution d'ammoniaque et qu'on l'y laisse quelques heures, toutes les impuretés disparaissent. Sa couleur rougeâtre ou brune s'évanouit ; il en prend une d'un jaune clair, devient demi-transparent et plus fluide. Transporté dans l'eau, il n'agit pas sensiblement sur elle, même en plusieurs semaines.

Un composé préparé de cette manière par M. Faraday, et contenant environ 5 parties de soufre et 7 de phosphore, n'était point solide à — 6°,7, et à 0° il jouissait encore d'une grande fluidité. Conservé pendant quelques semaines sous l'eau, dans un flacon, il a laissé déposer des cristaux de soufre pur. Sa fusibilité a diminué, et après un séjour de quelques heures dans une atmosphère à 3 ou 4 degrés, il s'est pris en une masse cristalline, constituant sans doute un composé défini. Cette masse parut être formée de 4 parties de soufre et de 8 de phosphore ; et en effet, en combinant ces deux corps dans cette proportion, on obtient un composé qui présente les mêmes propriétés. On ne doit cependant considérer ce rapport que comme une approximation qui semble indiquer toutefois que le composé consistait en 1 at. de soufre et 2 at. de phosphore.

Voici, du reste, un tableau qui indique, d'après les expériences de M. Pelletier, la fusibilité des sulfures de phosphore à diverses proportions :

				Point de fusion.
100 de phosphore	et 12,5	de soufre	à	25° C.
id.	et 25	id.	. .	15°
id.	et 50	id.	. .	10°
id.	et 100	id.	. .	5°
id.	et 200	id.	. .	12°,2
id.	et 300	id.	. .	37,5

On se rappelle que le phosphore ne fond qu'à 42° c., et le soufre à 107°.

274. *Préparation.* Elle ne se fait pas sans quelque difficulté, soit que l'on combine les deux corps à sec, soit qu'on les mette en présence sous l'eau. Dans ce dernier cas, la décomposition de l'eau peut s'opérer évidemment. On évite qu'elle ne devienne trop prompte, et par suite dangereuse, en ne portant la température qu'à 60° environ. mais pas au dessus de 70°. On met dans une éprouvette 10 grammes de phosphore, la dose convenable de soufre en fleurs, et 30 ou 40 grammes d'eau à 60°; on plonge l'éprouvette dans un bain-marie contenant de l'eau à 80° pour maintenir la température du mélange; enfin on agite celui-ci au moyen d'un tube de verre jusqu'à ce que la combinaison soit complète.

Si l'on voulait combiner le phosphore et le soufre à sec, il faudrait bien se garder de mettre les matières toutes à la fois dans le tube. On choisit dans ce cas un tube d'un pouce de diamètre sur six ou huit pouces de longueur. On y fond le phosphore d'abord, puis on y projette du soufre en hâtou par petits fragments. Chaque morceau qu'on ajoute produit une décrépitation accompagnée d'un petit sifflement dû au dégagement d'un peu d'hydrogène sulfuré provenant de l'hydrogène du soufre et du phosphore, ou d'un peu d'eau adhérente à ces corps. Il faut attendre que ce morceau soit tout à fait disparu avant d'en ajouter un nouveau : on le reconnaît en agitant avec une baguette.

Usages. Ces composés n'en ont pas, mais il serait possible qu'on en tirât parti pour la préparation des briquets phosphoriques, en raison de la facilité avec laquelle ils prennent feu au contact de l'air.

CHAPITRE X.

Azote. — Ammoniaque. — Air atmosphérique. — Protoxide et Deutoxide d'azote. — Acide hyponitreux. — Acide nitreux. — Acide nitrique. — Chlorure et Iodure d'azote.

275. Le corps simple dont l'histoire fait l'objet de ce chapitre est considéré, avec raison, comme un des êtres les plus singuliers que la nature nous présente. Les combinaisons qu'il forme sont toujours remarquables par leurs propriétés, elles sont généralement peu stables, mais pourtant il en est quelques-unes qui offrent assez de résistance aux agents de décomposition, ainsi que nous allons le voir. Il

est difficile d'expliquer d'après cela pourquoi l'azote ne peut presque jamais se combiner directement avec les autres corps simples ou composés. Jusqu'ici l'on ne connaît en effet aucune matière capable de s'unir à l'azote gazeux dans un espace de temps un peu court, sous une influence quelconque. De là résulte que l'on ne connaît pas non plus de moyen direct qui permette de constater l'existence de l'azote dans un composé ou un mélange gazeux. Tous les caractères de ce corps sont négatifs, et l'on admet qu'un gaz et de l'azote dès qu'il n'offre aucune des propriétés qui dénotent les autres gaz connus. On peut s'expliquer ainsi les difficultés singulières que l'histoire de ce corps dut présenter aux chimistes du siècle dernier. Tandis que la théorie de Lavoisier s'appliquait de suite à toutes les autres substances connues, l'azote et ses composés échappèrent longtemps à ses explications, faute d'en pouvoir constater la présence par un réactif spécial. Il fallut les efforts réunis des plus habiles chimistes de cette époque et de la nôtre pour ramener à une expression simple et sévère les phénomènes nombreux et importants que ce corps présente dans ses combinaisons ; mais aussi, grâce à ces efforts, l'histoire de l'azote peut maintenant servir de modèle, et s'il reste encore quelques difficultés à vaincre, elles sont du moins reléguées dans un ordre de phénomènes tellement obscurs aujourd'hui, qu'il est réservé peut-être à une autre révolution chimique d'en développer les causes.

Le gaz azote confondu d'abord avec l'acide carbonique en fut distingué par Rutterford en 1772.

Nous donnerons avec quelque étendue l'histoire de ce corps et celle des combinaisons dont il fait partie. Son importance dans l'étude des phénomènes chimiques sera facilement sentie, lorsque nous dirons qu'il forme l'un des principes essentiels de l'atmosphère qui entoure le globe, qu'il entre dans la composition du plus grand nombre des matières animales et de quelques matières végétales, qu'il donne naissance à l'ammoniaque, à l'acide nitrique ou *eau forte*, et par suite au salpêtre et à la poudre à canon, enfin qu'il existe en quantité considérable dans le bleu de Prusse.

AZOTE.

276. *Propriétés.* A l'état de pureté, ce corps est toujours gazeux. A la température et sous la pression ordinaire, il est incolore, inodore, insipide; il éteint les corps en combustion. A la même température et à la même pression, son pouvoir réfringent comparé à celui de l'air est de 1,020. D'après les observations de MM. Berzélius et Dulong, sa densité est de 0,976.

277. *Préparation.* C'est de l'air qu'on se procure presque toujours l'azote, en absorbant l'oxigène au moyen du phosphore, l'acide carbonique par la potasse, et la vapeur aqueuse au moyen du chlorure de calcium. A cet effet, on prend une cloche en verre de deux ou trois litres de capacité, et on place sur une plaque en liége d'un dia-

mètre moindre que celui de la cloche, une coupelle en terre d'os ou un petit têt, contenant 2 ou 3 grammes de phosphore. Après avoir disposé la plaque de liége, sur la cuve à eau, de manière qu'elle nage à la surface du liquide, on enflamme le phosphore et on recouvre celui-ci au moyen de la cloche pleine d'air, dont on a soin d'enfoncer l'ouverture un peu au dessous de la surface du liquide, pour intercepter la communication entre l'air extérieur et celui qui se trouve enfermé dans la cloche. L'air ne peut donc point se renouveler, et l'on en met ainsi une quantité déterminée en contact avec un excès de phosphore en pleine combustion. Cet air se trouve soumis à la fois à deux influences différentes, celle du phosphore qui s'empare de son oxigène et celle de la chaleur développée pendant cette combustion. Tandis que son volume diminue par la première cause, il augmente par la seconde, et ce dernier effet l'emporte de beaucoup sur l'autre dans les premiers instants de l'expérience. Aussi voit-on déborder de tous côtés l'air contenu dans la cloche, et se trouve-t-on forcé de soutenir celle-ci, que la sortie des bulles risquerait de renverser. Mais bientôt l'effet produit par la disparition de l'oxigène l'emporte sur l'autre, et l'on voit le liquide remonter dans la cloche, tandis que la flamme du phosphore pâlit et s'éteint. Les vapeurs blanches d'acide phosphorique, qui d'abord s'étaient déposées sur les parois de la cloche sous forme neigeuse, ne tardent point à se dissoudre dans l'eau qui touche ces parois.

Le gaz qui reste après cette opération n'est pas encore pur. Il contient de l'oxigène en petite quantité, de l'acide carbonique et de la vapeur de phosphore. On enlève l'oxigène en introduisant dans le gaz quelques bâtons de phosphore soutenus sur des tubes de verre. On les y laisse pendant quelques heures, ou mieux jusqu'au moment où le phosphore cesse de paraître lumineux dans l'obscurité.

Enfin pour se débarrasser de l'acide carbonique et de la vapeur de phosphore, on fait passer le gaz dans des flacons à l'émeri, où l'on a laissé un peu d'eau. On y introduit ensuite quelques fragments d'hydrate de potasse ou de chaux, en ayant soin de tenir leur goulot plongé dans l'eau. On replace les bouchons, qu'on a graissés auparavant avec un peu de suif, et l'on sort les flacons, qu'on agite vivement pendant quelques minutes. L'hydrate de potasse se dissout, absorbe l'acide carbonique en donnant naissance à un peu de sous-carbonate de potasse. La vapeur de phosphore est précipitée, et pour avoir le gaz sec il ne reste plus qu'à le transvaser dans des flacons que l'on remplit complétement, et dans lesquels on introduit du chlorure de calcium en morceaux ou de la chaux vive bien récente. Au bout de vingt-quatre heures le gaz est complétement sec.

278. *Usages.* Dans cet état de pureté le gaz azote n'est guère employé que pour quelques expériences de chimie. Comme il est sans action sur presque tous les corps connus, il est très-commode pour

former des atmosphères artificielles, dans le sein desquelles on met en contact des corps qui agiraient sur l'oxigène de l'air ou sur les autres gaz propres à le remplacer. Son emploi se trouve donc fort limité sous cette forme.

AMMONIAQUE OU AZOTURE D'HYDROGÈNE.

L'ammoniaque était connue des anciens chimistes. Ils la désignaient par le nom qu'elle porte encore ou par celui d'*alcali volatil*. Sa composition leur était inconnue, et l'on doit regretter que son nom n'ait pas été changé à l'époque où Berthollet la mit en évidence.

L'ammoniaque ne se produit directement que dans des circonstances rares et jamais économiques. On peut dire que toute celle qui est employée, soit combinée soit libre, provient des matières animales décomposées par le temps ou par une température élevée. En effet les urines de presque tous les animaux renferment de l'ammoniaque en abondance lorsqu'elles sont putréfiées. Les Égyptiens ont exploité pendant bien des siècles l'urine des chameaux pour obtenir l'hydrochlorate d'ammoniaque qu'ils livraient seuls au commerce.

Depuis quelques années, la distillation des matières animales fournit à la France plus d'ammoniaque et de sels ammoniacaux qu'elle ne peut en consommer. Cet art, que nous décrirons plus loin, date de Beaumé, qui le premier montra qu'on pouvait le pratiquer avec économie

279. *Préparation.* Si l'on broie ensemble, dans un petit mortier, parties égales à peu près de chaux vive et de sel ammoniac, et qu'on respire en approchant le mélange des narines, on s'apercevra bientôt qu'il exhale une odeur vive et pénétrante, qui ne tarderait point à irriter les membranes muqueuses du nez et de l'arrière-bouche, et qui porterait en même temps son action sur les yeux, de manière à exciter le larmoiement. Cet effet particulier résulte du dégagement d'une matière gazeuse qu'il est facile de recueillir. Que l'on prenne 50 gr. de chaux vive et autant de sel ammoniac pulvérisés séparément, et qu'on les mélange le plus promptement possible; qu'on introduise ensuite le tout dans une cornue de verre, de manière que celle-ci se trouve remplie aux trois quarts; qu'on adapte à son col un petit tube recourbé plongeant dans un bain de mercure, et qu'on chauffe peu à peu la cornue au moyen d'une lampe à alcool ou d'un fourneau; bientôt il se dégagera un gaz qu'on pourra recueillir dans des éprouvettes remplies de mercure. On sera certain que l'air des vases a été complétement chassé, lorsqu'en introduisant une petite mesure d'eau dans l'éprouvette le gaz qu'elle renferme sera complétement absorbé.

Pour concevoir ce qui se passe dans cette opération, il est nécessaire d'observer que le gaz ammoniac possède des propriétés alcalines. Il est facile de s'en convaincre; il suffit pour cela de faire

passer dans une éprouvette pleine de ce gaz un morceau de papier de curcuma humecté, à l'instant même il prendra une teinte rouge; ou bien d'y introduire un peu d'eau colorée en bleu par le sirop de violettes, le gaz sera absorbé et la liqueur deviendra verte; ou bien enfin d'y introduire de l'eau légèrement acidulée par un peu d'acide sulfurique ou hydrochlorique ; car si la quantité d'acide est très-faible, le gaz sera encore absorbé, la liqueur offrira tous les caractères d'une dissolution alcaline, et on ne pourra lui faire perdre cette propriété que par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide. Observons en outre que le sel ammoniac, ainsi que nous le verrons plus tard, résulte de la combinaison de l'acide hydrochlorique et du gaz ammoniac, que c'est par conséquent un hydrochlorate d'ammoniaque, et nous aurons toutes les données nécessaires à l'explication de l'expérience précitée. L'hydrogène de l'acide hydrochlorique et l'oxigène de la chaux se réunissent pour former de l'eau, le chlore se combine avec le calcium, et il en résulte du chlorure de calcium qui se combine lui-même avec une partie de la chaux, pour former un composé particulier de chlorure et d'oxide de calcium. L'ammoniaque mise en liberté se dégage sous la forme gazeuse qui lui est propre à la température et à la pression ordinaire.

280. *Propriétés physiques.* Préparé de cette manière, le gaz ammoniac est incolore, très-âcre, très-caustique; son odeur vive et piquante le fait reconnaître aisément; on ne peut le respirer sans éprouver une irritation prompte des membranes du nez et de la bouche ; il provoque les larmes. C'est un alcali assez puissant pour rivaliser avec la potasse et la soude. Son action comme alcali sur le sirop de violettes et le papier de curcuma est très-forte ; sa densité est de 0,591, son pouvoir réfringent de 1,309.

On avait cru jusque dans ces derniers temps que l'ammoniaque, comme la plupart des gaz, conservait toujours son état ordinaire; mais M. Faraday nous a montré que ce gaz était susceptible de passer à l'état liquide. A la vérité, Clouet et M. Hachette avaient remarqué qu'en dirigeant un courant de ce gaz au travers d'un vase refroidi à — 41° c. il se déposait une petite portion de liquide. On avait attribué ce phénomène à l'eau hygrométrique du gaz, et la quantité de liqueur obtenue n'avait pas permis de pousser les recherches plus loin.

281. Il n'en est pas de même des expériences de M. Faraday (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 24, p. 412.) Pour se mettre à l'abri de toute objection, il chercha d'abord une source d'ammoniaque exempte d'eau, et il la trouva dans un composé particulier qu'il avait eu l'occasion d'étudier. Le chlorure d'argent sec absorbe le gaz ammoniac également sec. Il l'absorbe même avec une telle facilité que 1 gramme de chlorure d'argent peut condenser 320 cent. cub. de gaz ammoniac. Cette combinaison peu connue d'ailleurs offre une instabilité remarquable. A la température de 38° c. elle se décompose, le gaz

ammoniac reprend sa forme élastique et se dégage, le chlorure d'argent reste sans éprouver d'altération. M. Faraday renferma une certaine quantité de ce composé dans un tube de verre recourbé, et qu'il eut soin de sceller à la lampe. Il chauffa l'une des extrémités où se trouvait le chlorure, qui ne tarda point à fondre et à entrer en ébullition. Il refroidit l'autre à l'aide d'un peu de glace, et bientôt le gaz ammoniac mis en liberté vint se condenser sous forme liquide à la partie froide du tube.

Dans cet état, l'ammoniaque est sans couleur, transparente et très-fluide. Son pouvoir réfringent surpasse celui de l'eau. Sa densité comparée à celle de ce liquide est de 0,76. A + 10° c. sa vapeur exerce déjà une pression égale à 6,5 atmosphères.

Le petit appareil employé pour cette expérience présente un phénomène curieux. Lorsque celle-ci est terminée, que le chlorure d'argent a perdu toute son ammoniaque et que le gaz sous forme liquide se trouve rassemblé à l'autre bout du tube, il suffit de laisser refroidir le chlorure d'argent pour lui rendre la faculté d'absorber l'ammoniaque. Cet effet ne tarde point à se manifester : le liquide entre en ébullition, ses vapeurs se combinent avec le chlorure, et bientôt, si l'appareil est maintenu à la température de 15° c., le composé primitif se trouve reproduit sans qu'il reste aucune trace de l'expérience.

M. Bussy, en faisant passer du gaz ammoniac au travers d'une boule mince, refroidie par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide à l'air libre, est également parvenu à le liquéfier complétement.

282. L'action de la chaleur sur le gaz ammoniac paraît nulle. Priestley dit cependant qu'en le faisant passer au travers d'un tube de porcelaine ou de verre rouge, il se décompose, pourvu que celui-ci soit d'un petit diamètre. M. Thénard, au contraire, admet que pourvu que le gaz soit sec, que le tube soit bien propre et verni à l'intérieur, et que la température ne s'élève pas trop au delà du rouge cerise, le gaz passe au travers du tube sans altération. Il est probable, cependant qu'une température plus élevée, et surtout l'emploi d'un tube rempli de fragments de porcelaine, opéreraient la décomposition du gaz en tout ou en partie. Quoi qu'il en soit, on peut regarder comme certain qu'en passant au travers d'un tube de porcelaine, d'un diamètre de huit ou dix millimètres, porté au rouge cerise ou un peu au dessus, l'ammoniaque sèche n'éprouve aucune altération, quoique le courant soit très-lent. Recueilli sur le mercure au sortir du tube et mis en contact avec l'eau, celle-ci s'élance dans l'éprouvette et le gaz disparaît complétement. Il agit d'ailleurs sur les couleurs végétales à la manière ordinaire, et n'a rien perdu de ses propriétés primitives.

283. *Composition.* Il n'en est pas de même de l'électricité ; elle décompose ce gaz et offre un moyen rigoureux d'en faire l'analyse. M. Berthollet découvrit la véritable nature de l'ammoniaque, et son

fils parvint, à l'aide de l'électricité, à déterminer la proportion exacte de ces éléments.

L'ammoniaque est formée de 3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote condensés en 2 vol. Pour le prouver on soumet un volume déterminé de ce gaz à l'action d'une série d'étincelles électriques. De tous les appareils, le plus simple est l'eudiomètre ordinaire à mercure, aussi doit-il être employé de préférence. L'action est si lente que si l'on prend 10 centimètres cubes de gaz, il faudra six ou huit heures au moins pour que la décomposition soit complète, bien qu'on fasse usage d'une puissante machine. A cette époque le volume du gaz aura doublé. Il aura perdu son odeur, sa saveur, son action sur le sirop de violettes et le papier de curcuma. Il sera sensiblement insoluble dans une petite quantité d'eau. Enfin par une analyse convenable au moyen de l'oxigène et de l'eudiomètre de Volta, on trouvera le résidu formé de 15 centim. cubes d'hydrogène et 5 centim. cubes d'azote.

Toutes les autres recherches dont l'ammoniaque a fréquemment été l'objet, n'ont fait que confirmer ce résultat.

Ce gaz est donc formé de

1 at. azote	=	88,52	ou bien	82,53
3 at. hydrog.	=	18,73		17,47
2 at. ammon.	=	107,25		100,00

284. *Propriétés chimiques.* On doit augurer d'après cela que l'action de l'oxigène sur l'ammoniaque sera très-vive. Elle est pourtant nulle à la température ordinaire, mais si l'on mêle dans une éprouvette sur le mercure parties égales d'ammoniaque et d'oxigène, et qu'on approche le mélange d'une bougie allumée, il y aura inflammation et détonation. Il en est de même si le mélange introduit dans l'eudiomètre à mercure se trouve soumis à l'action de l'étincelle électrique. Dans ce cas l'action est tellement forte, que si on employait un eudiomètre ordinaire et une quantité de gaz trop considérable, l'appareil serait certainement brisé. Il faut donc faire usage d'un eudiomètre très-épais, ou bien fractionner par petites doses le mélange qu'on veut faire détoner.

L'air peut aussi décomposer l'ammoniaque, mais l'expérience réussit mal, si l'on n'expose le mélange successivement et dans toutes ses parties à l'action d'une chaleur rouge au travers d'un tube incandescent. On fait arriver séparément à l'un des bouts d'un tube de porcelaine rouge, de l'air et de l'ammoniaque, et l'on recueille les produits au moyen d'un tube recourbé, placé à l'autre extrémité.

Lorsqu'on opère sur un mélange d'oxigène et d'ammoniaque, les produits sont de l'eau, de l'azote et une petite quantité d'acide nitrique ou de nitrate de mercure. Si l'on substitue l'air à l'oxigène, les produits resteront les mêmes, mais il faudra tenir compte de l'azote contenu dans l'air qui se joindra à celui qui provient de l'ammoniaque.

Ceci nous permet de concevoir ce qui se passe lorsqu'on vient à plonger une bougie allumée dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac. Elle s'éteint, comme il était facile de le prévoir; mais si l'introduction de la bougie se fait lentement et avec précaution, on voit le disque de la flamme s'agrandir, prendre une teinte jaune, puis bleue, et puis disparaître entièrement. Ces phénomènes proviennent de la présence d'une petite quantité d'air qui décompose le gaz ammoniac autour de la flamme, en raison de la haute température de celle-ci. On rend cet effet plus sensible en répétant l'immersion de la bougie à plusieurs reprises, ce qui facilite le mélange de l'air ou bien en opérant sur un mélange fait à l'avance d'ammoniaque et d'air atmosphérique.

En résumé, d'après la composition de ce gaz, 100 volumes exigeraient 75 vol. oxigène pour se transformer en eau et en azote; mais la formation accidentelle d'une petite portion d'acide nitrique détruit la netteté du résultat. Le mélange détone à l'aide de la chaleur ou de l'étincelle électrique dans toutes les proportions entre 3 oxigène et 1 ammoniaque d'une part, et 2 ammoniaque et 1 oxigène de l'autre.

L'hydrogène est sans action sur l'ammoniaque. Au contraire, le chlore et l'iode agissent à froid sur ce corps et donnent divers produits que nous examinerons plus tard (*chlorure d'azote*, *iodure d'azote*.) Pour le moment nous dirons seulement que le chlore décompose subitement l'ammoniaque gazeuse ou dissoute, met l'azote à nu, passe à l'état d'acide hydrochlorique et par suite à celui d'hydrochlorate d'ammoniaque. Si le chlore et l'ammoniaque sont gazeux, l'action a lieu avec chaleur et lumière. Il s'en produit encore entre le chlore gazeux et l'ammoniaque liquide, mais point lorsqu'ils sont l'un et l'autre dissous dans l'eau. L'iode au contact de l'ammoniaque sèche, absorbe ce gaz et se transforme en un liquide noirâtre. Le soufre n'agit sur lui qu'à chaud, il produit de l'hydrosulfate d'ammoniaque et de l'azote.

285. A la température et à la pression ordinaire, l'eau dissout une grande quantité de gaz ammoniac; elle en absorbe au moins le tiers de son poids, ou environ quatre ou cinq cent fois son volume. Qu'on la mette en contact avec un vase rempli de gaz ammoniac pur, et l'on verra le liquide s'élancer dans son intérieur comme dans le vide. Le plus souvent même l'éprouvette sera brisée par le choc brusque de la colonne d'eau. L'ascension serait bien moins vive si le gaz renfermait une très-petite bulle d'air ou d'un gaz insoluble. La glace elle-même absorbe le gaz ammoniac. Qu'on introduise un petit fragment de glace dans une éprouvette pleine de ce gaz sur le mercure, bientôt celle-ci fondra, absorbera le gaz, et le mercure montera rapidement jusqu'au sommet de l'éprouvette. Pendant que cette dissolution s'effectue, la température de l'eau s'élève; aussi

est-il indispensable de refroidir les vases lorsqu'on veut préparer une quantité considérable de dissolution, et l'obtenir très-concentrée. En même temps le liquide augmente de volume, et sa densité diminue. On évalue l'augmentation de volume à un neuvième de celui de l'eau employée; mais ce résultat ne doit pas être regardé comme bien certain. Sir H. Davy a fait trois expériences pour déterminer la quantité de gaz qui correspond à la densité de la dissolution. D'après ces données, il a construit la table suivante, en supposant que si l'on mêle de l'eau et une dissolution d'ammoniaque, la densité du mélange sera égale à la densité moyenne des deux liquides. On ne doit regarder les nombres inscrits dans ce tableau que comme des approximations: 1° parce qu'ils sont basés sur un trop petit nombre de données; 2° parce qu'ils sont établis sur l'absorption en volumes, et que sir H. Davy les a calculés d'après la densité du gaz ammoniac, en la supposant égale à 8 fois celle de l'hydrogène seulement, tandis qu'en réalité elle est 8,5 fois plus grande que celle-ci. Il en résulte que les quantités de gaz ammoniac inscrites dans la table sont au dessous de la réalité de $\frac{1}{17}$ environ de la quantité totale; mais tel qu'il est, ce tableau peut être utile à consulter jusqu'à ce qu'on en possède un meilleur. Les trois astérisques indiquent les résultats obtenus par expérience.

Cent parties de la dissolution contiennent en poids:

Pesanteur spécifique.	Ammoniaque.	Eau.
0,8750*.	32,50.	67,50
0,8875	29,25.	70,75
0,9000	26,00.	74,00
0,9054*.	25,37.	74,63
0,9166	22,07.	77,93
0,9255	1[illegible],54.	80,46
0,9326	17,52.	82,48
0,9385	15,88.	84,12
0,9435	14,53.	85,47
0,9476	13,46.	86,54
0,9513	12,40.	87,60
0,9545	11,56.	88,44
0,9573	10,82.	89,18
0,9597	10,17.	89,83
0,9619	9,60.	90,40
0,9692*.	9,50.	90,50

La dissolution aqueuse d'ammoniaque est incolore, d'une saveur forte et caustique, d'une odeur pénétrante semblable à celle du gaz lui-même; elle agit sur les couleurs du curcuma et de la violette, à la manière des alcalis; à — 40° c., elle se fige, devient opaque et perd son odeur; à la température de l'ébullition, elle perd presque tout le gaz qu'elle tient en dissolution; exposée à l'air libre, même à la température ordinaire, elle ne tarde point à s'en dépouiller également; aussi faut-il avoir soin de l'enfermer dans des flacons fermés à l'émeri.

286. *Usages.* C'est presque toujours sous cette forme qu'on emploie l'ammoniaque. On fait un grand usage de cette dissolution dans les laboratoires comme réactif; en médecine on l'administre comme stimulant on l'emploie à l'extérieur en frictions, soit pure, soit en combinaison avec les huiles grasses. On s'en sert aussi à l'intérieur, mais dans ce cas, à la dose de quelques gouttes seulement, et étendue de beaucoup d'eau, pour atténuer son action caustique. Mêlée à trois ou quatre fois son volume d'eau, et administrée à la dose de quelques cuillerées, elle dissipe les gonflements qui surviennent quelquefois aux bestiaux qui se sont repus de légumineuses fraîches, telles que la luzerne ou le trèfle. Cette maladie connue sous le nom d'*empansement*, est presque toujours due au développement subit d'une grande quantité d'acide hydrosulfurique ou carbonique dans l'estomac. On l'emploie aussi dans les arts, et particulièrement pour la teinture.

287. *Préparation de l'ammoniaque dissoute dans l'eau.* Pour obtenir la dissolution aqueuse de ce gaz, on fait usage, dans les laboratoires, d'un appareil de Woulf, qu'on met en communication avec une cornue de verre lutée ou de grès remplie aux deux tiers d'un mélange de chaux vive et de sel ammoniac à parties égales. On chauffe graduellement la cornue jusqu'à ce que le dégagement du gaz soit terminé, ce qui n'a lieu qu'à une température rouge ou presque rouge. Il faut avoir soin que le tube qui met la cornue en communication avec l'appareil soit d'un large diamètre. Sans cette précaution; il pourrait être obstrué par une petite quantité de sel ammoniac échappé à la décomposition, qui se sublime et vient cristalliser dans son intérieur.

Mais cette méthode, qui peut s'exécuter aisément, lorsqu'on n'a besoin que d'une petite quantité d'ammoniaque en dissolution, devient impraticable lorsqu'on veut fabriquer ce produit en grand. Les cornues de verre cassent quelquefois au commencement de l'opération, et vers la fin elles se déforment par un commencement de fusion, ce qui ne permet pas de s'en servir plusieurs fois. Les cornues en grès, également sujettes à casser, présentent en outre, un autre inconvénient. Si on les abandonne à elles-mêmes lorsque l'opération est terminée, bien qu'on ait eu soin d'en extraire le résidu, la petite portion de chlorure de calcium qui reste adhérente à leur paroi intérieure attire l'humidité de l'air, et forme bientôt une dissolution qui pénètre la pâte de la cornue. Si on l'expose de nouveau dans cet état à l'action de la chaleur, l'eau de la dissolution entre en vapeur, et la cornue ne tarde point à éclater en tous sens. Il se produit même quelquefois de petites explosions qui détachent de larges écailles des parois de la cornue. On peut, à la vérité, prévenir ce résultat en la chargeant de nouveau dès que l'appareil est démonté, et en procédant de suite à une nouvelle opération; mais il reste tou-

jours les chances de fracture ; et je crois qu'il est bien rare que la même cornue puisse servir deux fois.

En outre, il n'est pas facile de trouver un lut qui résiste à l'action du gaz. Celui qu'on fait avec le blanc d'œuf et la chaux paraît le meilleur, mais il faut avoir soin de le laisser sécher complétement. Sans cette précaution, le gaz se dissout de proche en proche, et finit par se répandre dans l'atmosphère. Celui qu'on fait avec la cire, la résine et la térébenthine serait préférable ; mais il ne s'applique bien sur le verre des tubes et des tubulures, et sur les bouchons, que lorsque ces matières sont bien sèches et chaudes. Si l'opération n'est pas faite avec soin, le gaz ne tarde point à trouver une issue entre le lut et le verre, et il faut arrêter l'opération.

288. Tous ces inconvénients disparaissent en faisant usage de l'appareil suivant (fig. 1. pl. 12.) Il consiste en une cornue en fonte douce, portant une large tubulure qui se ferme au moyen d'un bouchon en fer rodé soigneusement. Le col de la cornue porte également un bouchon de fer rodé, auquel est soudé un tube en fer destiné à établir quelque distance entre le fourneau et les parties de l'appareil qui sont en verre. Ce canon communique soit directement, soit par le moyen d'un tuyau de plomb ou de verre, avec un premier flacon de Woulf à robinet. Celui-ci doit être vide ; il est destiné à condenser un peu de matière huileuse qui accompagne presque toujours le gaz, et qui provient des impuretés de l'hydrochlorate d'ammoniaque ou de la graisse des bouchons. Lorsqu'une assez grande quantité d'eau et de matière bitumineuse s'y trouvent accumulées, on ouvre le robinet, on reçoit le produit qui est fortement chargé d'ammoniaque, et on le verse dans la cornue en commençant une nouvelle opération. Le second flacon de Woulf, rempli d'eau aux trois quarts, sert à la fabrication de l'ammoniaque liquide. Pour obtenir des dissolutions à un terme fixe, il suffit de marquer le niveau de l'eau au commencement et à la fin de l'opération. Lorsque le flacon sera étalonné, rien de plus facile que de retirer le produit dès qu'il est parvenu au point de concentration qu'on désire, et de le remplacer par une nouvelle quantité d'eau. Le troisième flacon destiné à condenser le gaz qui échapperait à l'action du premier, peut être conduit de la même manière, mais l'eau qu'il renferme n'arrive pas de longtemps au point de saturation, l'extrême solubilité du gaz fait qu'une seule bulle ne peut échapper au premier flacon, avant que l'eau qu'il contient ait atteint le point de saturation, ou du moins qu'elle en approche. Quand la cornue ne fournit plus de gaz, on enlève le bouchon au moyen d'un lévier en fer. S'il fallait employer un effort trop grand, on aurait soin de refroidir le bouchon avec un linge mouillé, sans toucher à la tubulure, et la contraction du fer rendrait alors cette opération fort aisée. On enlève, au moyen d'une cuiller à manche, la matière contenue dans la cornue, dont la panse doit être rouge pour que le chlorure de calcium soit fondu, ce qui rend le nettoyage plus facile ; enfin on

retire le feu, et lorsque la cornue est refroidie, on peut la charger et recommencer l'opération. Une fois monté, cet appareil continue indéfiniment son service, ce qui permet de luter les jointures de l'appareil de Woulf avec un grand soin. On peut employer des tubes de verre ou des tubes de plomb dans la construction de celui-ci.

289. Dans quelques fabriques, on fait usage d'une marmite en fonte, sur laquelle on soude à la soudure de plomb un couvercle également en fonte, portant un tube de fer à son centre. Le couvercle repose sur un bourrelet de soudure, à deux pouces au dessous du bord (fig. 2, pl. 12.) L'espace vide est rempli d'eau, qu'on a soin de renouveler pour prévenir la fusion de la soudure. Lorsque l'opération est terminée, on est obligé de fondre la soudure, d'enlever le couvercle pour vider la marmite. Malgré cela, cet appareil, facile à construire partout, se recommande par sa simplicité. On conçoit que dans une exploitation très-active on pourrait substituer à la cornue ou à la marmite un cylindre en fonte semblable à ceux qui sont employés dans l'extraction de l'acide hydrochlorique. Mais, dans ce dernier cas, on serait privé d'un avantage particulier aux deux constructions précédentes. Il consiste à remplacer la chaux vive en poudre par une bouillie de chaux. La présence de l'eau rend le dégagement du gaz beaucoup plus facile en dissolvant l'hydrochlorate d'ammoniaque, de manière que l'opération se fait à une température bien plus basse.

290. On prépare depuis longtemps l'ammoniaque par le procédé que nous venons de décrire; mais on peut faire une grande économie en substituant le sulfate d'ammoniaque à l'hydrochlorate. Le premier contient 33 p. 100 d'ammoniaque, et le second 29. La différence est, comme on voit, très-faible, en supposant les deux sels également secs. Le prix de l'hydrochlorate est néanmoins quadruple, ou à peu près, de celui du sulfate. Il y a donc une économie de 60 p. 100, au moins, dans l'emploi de ce sel, que M. Payen recommande avec raison aux fabricants. Les appareils restent les mêmes. Si l'on opère avec addition d'eau, la marche est également la même. Si au contraire on opère à sec, il est nécessaire de pulvériser les masses avec le plus grand soin et d'opérer très-exactement le mélange. Ces précautions sont motivées par la différence qui existe entre l'hydrochlorate et le sulfate relativement à l'action de la chaleur. Le premier étant volatil, le mélange s'opère de lui-même. Le second ne l'étant pas, il éprouverait une décomposition qui ferait perdre une partie de l'ammoniaque; car le sulfate d'ammoniaque se transformerait en sulfite d'ammoniaque, en eau et en azote.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

291. D'après ce qu'on a dit, en parlant de l'azote, la composition de l'air se trouve établie approximativement. Nous voyons qu'il est

formé d'azote, puisque nous avons pu en retirer ce gaz; d'oxigène, puisque le phosphore y brûle en donnant naissance à de l'acide phosphorique; d'acide carbonique, puisque la potasse s'y transforme en sous-carbonate; enfin de vapeur aqueuse. La proportion de chacun de ces corps, les propriétés générales de l'air et ses modifications doivent être discutées avec soin.

292. Il est facile de se convaincre que l'air renferme de la vapeur aqueuse dans les circonstances ordinaires. Que l'on fasse un mélange de deux livres et demie de glace pilée et d'une livre de sel marin en poudre, qu'on l'introduise dans un bocal dont la surface extérieure soit bien sèche, et qu'on le place dans un lieu dont l'air soit bien sec en apparence. Au bout de quelques secondes, le vase s'entourera d'une fumée due à la précipitation de la vapeur, et ses parois seront bientôt recouvertes de petits cristaux d'eau solidifiée, tout à fait semblable pour l'aspect au givre qui se dépose si souvent à la surface du sol. Cette quantité de vapeur est variable; les ouvrages de physique font connaître tout ce qu'il est utile de savoir sur ce point.

293. On démontre avec la même facilité l'existence de l'acide carbonique dans l'air. Il suffit en effet d'exposer à l'action de ce fluide des corps capables d'absorber ce gaz, pour qu'au bout d'un espace de temps assez court ils en soient complétement saturés. L'hydrate de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux, ou la dissolution aqueuse de ces corps, sont dans ce cas. L'expérience est facile, surtout avec la baryte, la strontiane ou la chaux, qui donnent naissance à des carbonates insolubles. Si l'on place par conséquent deux ou trois litres de dissolution aqueuse de chaux dans une terrine, qu'on expose celle-ci à l'air, la surface de la liqueur sera bientôt recouverte d'une pellicule blanche qui se divisera facilement par l'agitation en petites écailles qui gagneront bientôt le fond du vase. Une nouvelle pellicule remplacera la précédente, et en agitant ainsi de temps à autre le liquide, on finira par obtenir une quantité notable de cette matière, qu'on reconnaîtra facilement pour du carbonate de chaux, à la propriété qu'elle possède de fournir du gaz acide carbonique par l'action de l'acide nitrique, par exemple, et de transformer celui-ci en nitrate de chaux.

294. S'il est aisé de démontrer la présence de l'acide carbonique dans l'air, il ne l'est pas, à beaucoup près autant d'en déterminer la proportion exacte; cette proportion est variable, ainsi qu'il était facile de le prévoir en remontant à la cause qui produit ce gaz. En effet, les sources de l'acide carbonique qui se rencontre dans l'atmosphère sont incontestablement la respiration des animaux, la décomposition des matières organisées après la mort et la combustion du charbon renfermé dans ces mêmes matières, lorsque nous les appliquons à la production de la chaleur ou de la lumière. Si l'on ajoute à toutes ces causes variables qui tendent à enlever l'oxigène à l'air

atmosphérique, l'action d'une autre cause qui s'exerce en sens contraire, et qui varie suivant les saisons, on pourra se former une idée de l'instabilité des proportions d'acide carbonique que l'air doit contenir. On conçoit en effet que l'air serait tôt ou tard dépouillé d'oxigène, si la décomposition de l'acide carbonique ne suivait de près sa production journalière.

295. Tel est le rôle important que joue la matière verte des plantes. Toutes les parties des végétaux douées de cette couleur possèdent la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, de s'emparer du carbone qu'il contient, et d'exhaler à l'état de pureté et de liberté tout l'oxigène qui s'y trouve. On conçoit que ce phénomène devra plus tard être examiné avec soin, et ce que nous venons de dire suffit pour montrer qu'il doit être considéré comme la conséquence d'une des lois les plus remarquables de la nature.

Il n'est donc point étonnant que, malgré la quantité considérable d'acide carbonique qui se produit par les causes indiquées, la proportion de ce corps soit extrêmement faible dans l'air ordinaire. Aussi chercherait-on vainement à déterminer sa proportion en agitant une quantité connue d'air dans un tube gradué, avec une dissolution de potasse. Le gaz acide carbonique serait absorbé ; mais cette absorption ne produirait pas d'altération sensible dans le volume du gaz.

296. M. Thénard s'est servi pour cette détermination d'un moyen qui paraît susceptible de la plus grande précision. On se transporte sur le lieu dont on veut analyser l'air avec un ballon à robinet de dix ou douze litres de capacité, et une machine pneumatique portant un tuyau flexible susceptible de s'adapter au ballon. On fait le vide dans le ballon, puis on rouvre le robinet. On a de la sorte un ballon d'une capacité connue rempli de cet air, pour une température et une pression connues. On verse dans le ballon trois ou quatre cents grammes de solution aqueuse de baryte, et on agite, pendant dix minutes au moins, le ballon qu'on a eu soin de fermer. La baryte s'empare de l'acide carbonique, forme un carbonate de baryte insoluble, et l'air restant dans le ballon se trouve complétement dépouillé d'acide carbonique. On fait alors de nouveau le vide dans le ballon, et on le remplit de nouveau d'air ; on agite la solution de baryte, et on recommence ainsi cette opération vingt ou trente fois. On connaît la capacité du ballon, et par conséquent le volume de l'air employé. On pèse le carbonate de baryte produit, et l'on en conclut le volume de l'acide carbonique absorbé d'après la composition connue de ce sel. Voici les données de

lit.
l'expérience de M. Thénard : 288,247 d'air à la température de 12°,5
gr.
et sous la pression de 0,76, ont fourni 0,966 carbonate de baryte, qui

représentent 0,2158 gr. acide carbonique. On a donc pour résultat de cette expérience que

10,000 parties d'air en volume contiennent 3,71 acide carbon.
ou bien que

10,000 parties d'air en poids contiennent 6,03 id. id.

L'expérience de M. Thénard fut faite en décembre 1812, par un assez beau jour, sur de l'air pris au haut d'une petite montagne, loin de tout lieu habité.

297. Il ne paraît pas impossible qu'une portion de l'acide carbonique puisse échapper à l'action de la baryte dans cette expérience. M. Thénard avait fait connaître ses craintes à ce sujet, et M. Th. de Saussure ayant entrepris des recherches de même nature, a modifié le procédé de manière à éviter cet inconvénient. Il fait le vide dans un grand ballon, il le remplit de l'air qu'il veut analyser, et place dans son intérieur un flacon à large ouverture, contenant de l'eau de baryte. Il ferme le ballon et l'abandonne à lui-même pendant deux mois, en ayant soin de l'agiter de temps à autre. Après ce terme, il recueille et pèse le carbonate de baryte formé. Cette méthode, par sa lenteur, devient d'une application difficile, et l'on peut craindre d'autre part que les résultats n'aient pas toute la précision nécessaire, à cause de la petite proportion de carbonate de baryte que l'on obtient. Voici les résultats observés par M. Th. de Saussure sur de l'air pris, par un temps calme, à quatre pieds du sol, à la surface d'une prairie sèche et aérée située sur les bords du lac, à une lieue de Genève :

10,000 parties d'air, en volume, ont donné

			Acide carbon.	Acide carbon.
1809. — 31 janvier.	th.	— 5°. . .	4.57. . .	—
1810 — 20 août.	th.	+ 22°. . .	—. . .	7.79
1811. — 2 janvier.	th.	— 6°. . .	4.66. . .	—
1811. — 27 juillet.	th.	+ 22°. . .	— . . .	6,47
1812. — 7 janvier.	th.	+ 1.2° . .	5,14. . .	—
1815. — 15 juillet.	th.	+ 29°. . .	— . . .	7,13
Moyenne d'hiver, en volume			4,79 id. d'été	7,15
10,000 parties d'air en poids contiendraient				
Moyenne d'hiver			7,28 id. d'été	10,83

298. Cette quantité n'est pas grande, et cependant elle l'est assez pour inspirer quelques doutes sur l'exactitude de ces résultats. Les moyens d'observation ne manquent pourtant pas de rigueur; mais il serait à souhaiter qu'on pût les rendre plus expéditifs. On répéterait alors ces expériences dans des circonstances variées, et on suivrait dans ses détails la loi remarquable à laquelle M. de Saussure paraît être parvenu. On voit en effet que, d'après lui, la proportion d'acide carbonique est beaucoup plus grande en été qu'en hiver, ce qui paraît au premier abord contradictoire à la fois avec l'influence des

parties vertes des végétaux qui décomposent davantage d'acide carbonique en été qu'en hiver, et avec le résultat des recherches de M. Edwards, par lesquelles il paraît bien certain que la respiration du même animal fournit plus d'acide carbonique en hiver qu'en été.

Mais cette influence des saisons est-elle bien réelle? Si elle existe, son effet ne doit-il pas être borné, et l'agitation continuelle de l'atmosphère ne doit-elle pas amener promptement la diffusion des diverses couches? Ces questions sont loin d'être éclaircies; et si, d'une part, il est certain que l'acide carbonique de l'air varie suivant les saisons dans les circonstances où s'est placé M. Th. de Saussure, il est bien probable, d'un autre côté, que la composition générale de l'air n'est point variable, et que les proportions d'oxigène absorbé et d'oxigène dégagé dans les divers points du globe se font mutuellement équilibre. Envisagés sous ce point de vue, les résultats de M. Th. de Saussure seraient influencés par des causes locales, et ne donneraient pas une idée juste de la proportion d'acide carbonique contenu dans la masse de l'atmosphère.

Quoi qu'il en soit, comme les proportions qu'il assigne paraissent être plus élevées que celles qui se rencontreraient dans l'air pris à son état de composition moyenne, on doit en conclure que la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air n'est jamais bien grande.

299. Nous venons de voir qu'il était facile de prouver que l'air contient de l'acide carbonique; il ne l'est pas moins de démontrer dans ce fluide la présence de l'oxigène. Une foule d'expériences propres à mettre cette vérité en évidence s'offrent à l'esprit; mais il en est une qui fut mise en usage par Lavoisier, et que sa simplicité fera toujours préférer. Elle repose sur la propriété dont jouit le mercure de s'oxider à une température déterminée, et de reprendre l'état métallique en abandonnant le gaz oxigène lorsqu'on dépasse cette température.

L'expérience fut faite par Lavoisier au moyen d'un matras de 36 pouces cubiques de capacité, dont le col très-long, et d'un diamètre de 6 à 7 lignes, était recourbé de manière à parvenir jusqu'au sommet d'une cloche placée sur le mercure. Quatre onces de mercure furent placées dans le matras, puis au moyen d'un syphon on enleva une portion de l'air contenu dans la cloche, et on eut soin de noter la hauteur du mercure, la température et la pression. Tout étant disposé, le mercure fut chauffé jusqu'à l'ébullition, et maintenu à cette température pendant douze jours presque continuellement. Pendant le premier jour, il ne se manifesta aucun phénomène remarquable; le mercure s'évaporant allait se condenser en gouttelettes à la partie supérieure du matras, et celles-ci retombaient ensuite au fond lorsqu'elles avaient acquis un certain volume. Le second jour, à la surface du mercure on vit nager de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, augmentèrent en nombre et en volume, et qui ensuite parurent rester stationnaires. On mit fin à l'expérience au bout de ce terme, et l'on trouva que l'air contenu dans l'appareil

avait diminué de volume, et qu'au lieu de 50 pouces cubiques il n'en restait que 42 ou 43. D'un autre côté, l'oxide rouge de mercure fut rassemblé; son poids était de 45 grains; chauffé dans une cornue en verre très-petite, et munie d'un récipient et d'un tube recourbé, on le décomposa tout entier à une température rouge, et on en obtint 42 $^1|_2$ grains de mercure coulant, et 7 à 8 pouces cubes de gaz oxigène pur.

L'air avait donc cédé dans cette circonstance une quantité d'oxigène égale au sixième de son volume; nous allons voir que le mercure n'avait pas pu absorber tout celui qu'il renferme réellement.

300. En effet, que l'on place dans l'eudiomètre de Volta 100 parties d'air et 100 parties de gaz hydrogène très-pur, et qu'on fasse détoner, il restera 137 p. de gaz. On en conclura que 63 parties du mélange se sont transformées en eau, c'est-à-dire que 42 p. d'hydrogène se sont combinées avec 21 p. d'oxigène. L'oxigène provenant tout entier de l'air, 100 parties de ce fluide doivent en contenir 21 de ce gaz.

301. On sera conduit à la même conséquence, si on place dans un tube étroit et gradué sur le mercure, 100 parties d'air en contact avec un bâton de phosphore assez long pour occuper toute la portion vide du tube. Il faut que le phosphore soit attaché à un fil de fer souple, et que le tube contienne une petite quantité d'eau. Au moyen de ces précautions, l'acide phosphatique qui se forme est rapidement dissous, l'air est partout en contact avec une surface fraîche de phosphore, et l'absorption de l'oxigène s'effectue avec une grande facilité. L'expérience est terminée, lorsqu'en transportant l'appareil dans l'obscurité on voit que le phosphore n'est plus lumineux. On retire alors ce corps au moyen du fil de fer, et on mesure le résidu gazeux après l'avoir agité pendant quelques instants pour déterminer la précipitation de la vapeur de phosphore. En été, cette expérience dure quelques minutes; si la température est basse, elle se prolonge davantage, et n'est finie quelquefois qu'au bout de trois heures. Dans tous les cas, en se laissant diriger par le signe indiqué, on est sûr d'avoir pour résidu 79 parties d'azote.

302. Comme on n'a point toujours à sa disposition un bâton de phosphore moulé comme l'exige le procédé ci-dessus, on préfère en beaucoup d'occasions la combustion vive du phosphore. Celle-ci s'exécute sur l'eau au moyen d'une cloche courbe. Après avoir introduit dans la cloche 100 parties d'air, on fait arriver un demi-gramme de phosphore dans sa partie recourbée. On chauffe ce corps au moyen d'une lampe à esprit de vin. Dans le premier instant on a soin de le chauffer doucement à cause de la petite portion d'eau qui est restée dans la courbure du vase; mais lorsque celle-ci est évaporée, il faut chauffer au contraire vite et fortement pour que le phosphore prenne feu. On reconnaît qu'il en est ainsi lorsqu'une flamme verte se montre dans l'intérieur de la cloche, sous la forme d'une auréole. En continuant à chauffer, cette auréole s'éloigne peu à peu du sommet

de la cloche, parcourt tout l'espace occupé par l'air, et finit par arriver à la surface de l'eau, où elle semble s'éteindre. Il est facile d'entendre ce qui se passe dans cette expérience. Le phosphore se vaporise, et sa vapeur ne peut brûler qu'au point où elle trouve de l'oxigène. La flamme verte indique donc à la fois la marche de la vapeur de phosphore et l'absorption de l'oxigène. Nous avons recommandé de chauffer fortement dès que l'eau est vaporisée. En effet, si l'on négligeait cette précaution, le phosphore se vaporiserait, à son tour, sans prendre feu, la cloche se remplirait d'un mélange d'oxigène, d'azote et de vapeur de phosphore, et lorsque tout à coup la température s'élèverait au point convenable pour la combustion de ce corps, l'inflammation brusque du mélange amènerait une détonation qui briserait la cloche et projetterait au loin le phosphore enflammé. Cet inconvénient n'est jamais à redouter, en se conformant à la marche indiquée. On conçoit d'ailleurs que tout l'oxigène est absorbé, que le phosphore passe à l'état d'acide phosphorique, et que le gaz azote reste libre ou mélangé seulement d'un peu de vapeur de phosphore, dont on le débarrasse facilement, par l'agitation avec une eau chargée d'un peu de potasse; 100 parties d'air traitées de la sorte laisseront toujours 79 d'azote.

503. L'air atmosphérique est donc composé de 21 oxigène, de 79 azote, de quelques millièmes d'acide carbonique, enfin d'une quantité variable de vapeur d'eau. L'acide carbonique et l'eau sont évidemment à l'état de mélange; mais en est-il de même du gaz azote et de l'oxigène?

M. Prout et quelques chimistes anglais ont pensé que le rapport de 21 à 79 qui existe entre l'oxigène et l'azote dans l'air, était assez rapproché de celui de 20 à 80, ou de 1 à 4, pour que ce fluide dût être considéré comme une véritable combinaison, à proportions définies. Cette supposition n'est pas justifiée par les faits connus depuis longtemps, elle a été renversée par les expériences récentes de M. Dulong.

Relativement aux phénomènes déjà connus, il suffit d'en examiner un seul. Si l'air était un composé, il se dissoudrait intégralement dans l'eau, tandis qu'avec ce liquide il se comporte au contraire comme un simple mélange de gaz. L'eau mise en contact avec l'air, dissout de l'oxigène et de l'azote; mais la proportion du premier de ces gaz est plus grande que dans l'air. Le rapport déterminé par expérience entre les gaz dissous est précisément tel que l'indique le calcul, si l'air n'est qu'un simple mélange.

A cette preuve assez directe, M. Dulong en a ajouté une autre qui l'est davantage. Tous les gaz composés ont un pouvoir réfringent plus grand ou plus petit que celui qui appartient à leurs éléments. L'air présente au contraire un pouvoir réfringent parfaitement égal à la somme de celui de l'oxigène et de l'azote qui le constituent. Il partage cette propriété avec tous les mélanges de gaz qui ne réagissent pas l'un sur l'autre.

L'air n'est donc qu'un simple mélange d'oxigène et d'azote, et non point une combinaison.

304. Abstraction faite de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, la composition de l'air pris hors des influences locales et passagères, telles qu'un rassemblement d'hommes ou d'animaux dans un endroit fermé, paraît invariable. On y a trouvé les mêmes proportions d'oxigène et d'azote dans un grand nombre de villes de l'Europe, en Egypte, en Amérique, et enfin dans l'air pris à une hauteur de 7000 mètres par M. Gay-Lussac.

Il est inutile d'examiner les propriétés chimiques de l'air en détail. Pour chaque corps nous avons soin de décrire les effets qu'il produit sur ce fluide. Quant à ses propriétés physiques, elles sont connues de tout le monde ou appartiennent aux lois générales qui régissent le corps gazeux.

PROTOXIDE D'AZOTE.

305. *Propriétés*. C'est un gaz sans couleur, sans odeur, d'une saveur sucrée. Sa densité est égale à 1,5269. Il offre une anomalie singulière, en ce qu'il est impropre à la respiration, et qu'il asphyxie promptement les animaux et l'homme en leur causant une espèce d'ivresse, tandis qu'il entretient la combustion mieux que l'air. Il rallume même, comme l'oxigène, les bougies qu'on y plonge, pourvu qu'elles présentent quelques points d'ignition ; c'est un fait difficile à expliquer, car si sous le même volume il renferme plus d'oxigène que l'air, il n'en contient pas plus que le deutoxide d'azote, qui loin de rallumer les bougies les éteint. Il se transforme par l'action d'une haute température en acide nitreux et en azote.

L'oxigène et l'air sont sans action sur lui à la température ordinaire.

L'hydrogène le transforme en eau et en azote, soit à l'aide d'une chaleur rouge, soit sous l'influence d'une étincelle électrique. Le chlore, le brôme, l'iode sont sans action sur lui. Le soufre bien enflammé continue à brûler dans ce gaz, et donne de l'acide sulfureux. Il en est de même du phosphore, qui forme de l'acide phosphorique. L'azote reste libre dans les deux cas.

L'eau en dissout à peu près la moitié de son volume. L'alcool en dissout davantage.

306. *Composition*. Il est formé de 1 vol. d'azote et 1/2 vol. d'oxigène condensés en un seul. Pour le prouver, on chauffe 1 vol. déterminé de protoxide d'azote dans une cloche courbe avec du sulfure de barium, qui s'empare de tout l'oxigène en passant à l'état de sulfate de barite. Il reste 1 vol. d'azote pareil à celui du gaz. Or, si l'on retranche de 1,5269, densité du protoxide d'azote, 0,976, densité de l'azote, il reste 0,5509, qui diffère bien peu de 0,5515, demi-densité de l'oxigène.

Il est donc formé de :

2 at. azote. . .	= 177,04	ou bien	62 82
1 at. oxigène. . .	= 100,00		37,18
2 at. protoxide. .	= 277,04		100,00

307. *Préparation*. Elle est fondée sur une des réactions les plus remarquables de la chimie.

On l'obtient en chauffant le nitrate d'ammoniaque desséché. On met 20 à 25 grammes de ce sel dans une petite cornue de verre munie d'un tube recourbé; on place cette cornue sur un fourneau, et on en élève peu à peu la température, en ayant soin de ne pas la porter au rouge-brun, car à ce degré, ou même un peu plus bas, la décomposition serait tellement vive qu'elle aurait lieu avec explosion; bientôt le nitrate fond, se décompose et se transforme en eau qui se condense, et en protoxide d'azote qu'on recueille dans des flacons pleins d'eau. Il est essentiel de boucher ces flacons à mesure qu'ils se remplissent, pour prévenir l'effet de la légère solubilité du gaz dans l'eau.

Les produits de cette opération sont de l'eau et du protoxide d'azote. Voici le calcul de la réaction :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
4 at. ammoniaque =	6 hydrog. 2 azote.	6 at. eau =	6 hydrog. 3 oxig.
1 at. acide nitriq. =	5 oxig. 2 azote.	4 at. prot. d'az.=	4 azote. 2 oxig.

Le nitrate d'ammoniaque contient toujours de l'eau de cristallisation, mais elle se dégage à mesure que la décomposition s'effectue, sans intervenir dans le phénomène.

DEUTOXIDE D'AZOTE.

Le deutoxide d'azote est encore désigné par quelques chimistes sous les noms de *gaz nitreux*, *oxide nitreux*, *oxide nitrique*, *oxide d'azote*.

308. *Propriétés*. Il est gazeux, incolore, probablement sans odeur. Il n'a pas d'action sur la teinture de tournesol ; sa pesanteur spécifique est de 1,039.

Il éteint le corps en combustion et cause une asphyxie subite aux animaux qu'on y plonge. Ce n'est même pas sans danger que l'on respire de l'air dans lequel se trouvent mêlées de très-petites quantités de ce gaz. En effet, à peine ce gaz est-il mêlé à l'air ou mieux à l'oxigène, qu'il passe tout à coup à l'état d'acide nitreux qui apparaît sous forme de vapeurs rouges très-foncées. Pour s'en assurer, il suffit de mêler ces gaz dans une cloche, sur l'eau. Les vapeurs apparaissent de suite, puis se détruisent peu à peu, à mesure que l'eau réagit elle-même sur l'acide nitreux formé. On peut rendre le produit permanent : il suffit pour cela de mêler les gaz dans un ballon où l'on a fait le vide, et de le garder loin du contact de l'eau.

Le deutoxide d'azote est décomposé par la chaleur en acide nitreux et en azote, de même que le protoxide.

509. *Préparation.* On l'obtient toujours en traitant l'acide nitrique par les métaux. Pour l'avoir parfaitement pur, il faut se servir de mercure. On place ce métal dans un petit ballon, on verse par dessus de l'acide nitrique, on chauffe doucement et on recueille le gaz sur l'eau au moyen d'un tube recourbé. Outre le deutoxide d'azote qui se dégage, il se forme du nitrate de protoxide ou de deutoxide de mercure.

Ordinairement, au lieu de mercure on préfère le cuivre parce que ce métal est moins cher et que l'action a lieu, sans qu'on ait besoin d'élever la température; mais, dans ce cas, il est assez difficile d'éviter la production d'un peu de protoxide d'azote. A mesure que la réaction s'effectue, la température du mélange s'élève, et bientôt les gaz changent de nature au point qu'au lieu de recueillir du deutoxide d'azote, on n'obtient que des mélanges de deutoxide et de protoxide dans lesquels ce dernier gaz finit par devenir prédominant. On peut remédier à cet inconvénient au moyen des précautions suivantes. On prend de l'acide nitrique du commerce, on y ajoute une fois et demie ou deux fois son volume d'eau, et on laisse refroidir ce mélange. D'un autre côté, on met dans un flacon à deux tubulures 40 ou 50 gr. de tournure de cuivre. A l'une des tubulures on place un tube droit, à l'autre un tube recourbé (*pl.* 4, *fig.* 12.) On met ce flacon dans une terrine remplie d'eau froide, et on y verse environ 100 gr. d'acide nitrique affaibli, par le tube droit. La réaction ne tarde pas à se manifester, le deutoxide d'azote se dégage, et l'air contenu dans le flacon devient rutilant. Peu à peu l'acide nitreux formé, l'azote provenant de l'air, sont expulsés par le deutoxide d'azote qui se forme. On reconnaît qu'il est pur, lorsqu'il est complétement absorbé si on l'agite avec une dissolution de sulfate de protoxide de fer. Si on a soin de renouveler l'eau froide que contient la terrine, à mesure qu'elle s'échauffe, il se formera peu ou point de protoxide d'azote. D'ailleurs, on trouvera dans le flacon une dissolution de nitrate de deutoxide de cuivre. Voici le calcul de la réaction :

Atomes employés.		Atomes produits.	
3 at. cuivre	= 1187.07	2 at. deutox. d'azote	= 577.04
4 at. acide nitriq. sec	= 2708,16	3 at. nitrate de deutox. de cuivre	= 5318,19
	3895,23		3895,23

510. *Composition.* Le deutoxide d'azote est formé de volumes égaux d'oxigène et d'azote, sans condensation. On l'analyse par les mêmes procédés que le protoxide; il est donc formé de :

1 at. azote	= 88,52	ou bien	46,96
1 at. oxigène.	= 100,00		53,04
2 at. deutox.	= 188,52		100,0

ACIDE HYPONITREUX.

311. Cet acide n'existe qu'à l'état de combinaison avec les bases salifiables. Il forme tous les sels anciennement désignés sous le nom de *nitrites*, et il est à regretter que cette dénomination n'ait pas été conservée, car l'acide hyponitreux correspond à l'acide phosphoreux et non pas à l'acide hypophosphoreux, comme semblerait l'indiquer son nom actuel.

Nous n'avons à considérer ici que la composition de cet acide, puisqu'on ne le connaît pas à l'état de liberté. Elle a été établie très-exactement par M. Gay-Lussac, à qui l'on doit véritablement la découverte de ce corps, sur lequel on n'avait avant lui que des idées confuses. Il se forme toutes les fois qu'on met en contact le deutoxide d'azote avec une base salifiable très-énergique dissoute dans l'eau. La réaction est lente, mais complète. Le deutoxide se transforme en protoxide qui reste libre, et en acide hyponitreux qui s'unit à la base. On fait usage de potasse concentrée ; on met une quantité déterminée de gaz en contact avec elle pendant un mois ou deux sur le mercure, et on trouve le protoxide pour résidu, et l'hyponitrite en dissolution avec l'excès de potasse. Voici les détails de l'expérience en volume ou en atomes :

	Deutox. employé.	*Protox. restant.*	*Acide hyponitreux.*
Azote	100	50	50
Oxigène	100	25	75

c'est-à-dire qu'en employant 200 vol. de deutoxide, on en trouve 50 de protoxide pour résidu.

Cet acide se forme encore toutes les fois que l'oxigène est mis en présence d'un excès de deutoxide d'azote et d'une base salifiable puissante en dissolution. On trouve alors pour résidu du deutoxide d'azote pur. Ici l'expérience est très-prompte : l'effet s'accomplit en quelques minutes. Voici les résultats en volume ou en atomes :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
6 at. deutoxide =	3 at. azote. 3 at. oxig.	2 at. deutox. =	1 at. azote. 1 at. oxig.
1 at. oxigène		1 at. acide hyponitreux =	2 at. azote. 3 at. oxig.

c'est-à-dire qu'avec 6 vol. deutoxide d'azote, 1 vol. oxigène et une dissolution de potasse, on a pour résidu 2 vol. de deutoxide d'azote et de l'hyponitrite de potasse.

L'acide hyponitreux est donc formé de :

2 at. azote	=	177,04	ou bien 37,12
3 at. oxigène	=	300.00	62,88
1 at. acide	=	477,04	100,00

ACIDE NITREUX.

512. C'est sous ce nom que l'on désigne un composé dont nous avons déjà fait mention assez souvent en nous occupant de la préparation de l'acide sulfurique. Peut-être vaudrait-il mieux l'appeler acide hyponitrique, par analogie avec l'acide hypophosphorique, car nous allons voir que son existence comme acide distinct est au moins très douteuse. En effet, de même que l'acide hypophosphorique, cet acide ne peut point s'unir aux bases et ne constitue pas des sels particuliers; il est même détruit par l'eau, et ne semble susceptible de se combiner sans altération qu'avec les acides puissants. Ses propriétés et sa composition ont été l'objet d'une foule d'équivoques très-bien éclaircies par MM. Gay-Lussac et Dulong.

513. *Propriétés physiques.* Il est liquide à la température et à la pression ordinaires. Sa couleur varie suivant la température; ainsi il est d'un jaune orangé de 15° à 28° c., d'un jaune fauve à 0°, presque incolore à — 10° et tout à fait sans couleur à — 20°. Sa saveur est très-caustique, son odeur très-forte, sa densité de 1.451; il rougit le tournesol, peut-être seulement en raison de sa décomposition par l'eau. Il tache la peau en jaune, et la désorganise à l'instant même.

Il bout à 28° sous la pression ordinaire, et se réduit en un gaz rouge orangé. Sa tension est donc assez forte pour qu'il répande des vapeurs rouges dans l'atmosphère, et qu'il colore de suite en jaune-rougeâtre, même à une température très-basse, tous les gaz avec lesquels on le met en contact.

514. *Composition.* L'acide nitreux peut s'analyser aisément, ainsi que l'a fait M. Dulong, en le décomposant à une température élevée, au moyen du cuivre. On place l'acide dans une cornue qui se rend dans un tube en porcelaine, où l'on a mis le cuivre en fil ou en tournure. On adapte à l'autre extrémité de celui-ci un tube propre à recueillir le gaz. On chauffe le cuivre au rouge; on fait bouillir doucement l'acide; sa vapeur est décomposée en passant sur le cuivre, qui s'oxide et laisse l'azote à nu; on mesure le gaz azote, et on pèse le cuivre après l'expérience, pour déterminer l'augmentation due à l'oxigène qu'il a absorbé.

M. Gay-Lussac avait déterminé déjà la composition de l'acide nitreux par un procédé très-rigoureux, et il avait fixé en même temps la contraction de ses éléments. Prenez un petit ballon, déterminez sa capacité avec soin, et supposons qu'elle soit, par exemple, de 400 centim. cubes; videz-le d'air, et faites-y passer 200 cm. cb. de deutoxide d'azote, puis mettez-le, au moyen de son robinet, en communication avec une cloche remplie d'oxigène sec. Le deutoxide passera subitement à l'état d'acide nitreux, et vous verrez qu'il est entré 400 cm. cb d'oxigène dans le ballon; ce qui représente à la fois l'oxigène combiné, et celui qui a remplacé le gaz disparu par la contraction des éléments. Renversez l'expérience en mettant 100 cm. cb. d'oxi-

gène dans le ballon, puis placez celui-ci en communication avec une cloche contenant du deutoxide d'azote sec. Il se formera encore de l'acide nitreux, et le ballon aura reçu 500 cm. cb. de deutoxide. Or, dans la première expérience l'absorption est égale à 200, et elle est produite par 200 de deutoxide d'azote ; dans la seconde, elle est encore de 200, et doit être occasionnée par 200 de ce même gaz entrés en combinaison ; mais comme on n'a employé que 100 d'oxigène, l'acide formé doit résulter de 200 deutoxide d'azote et 100 d'oxigène condensés en 100 ; ou bien, en partant de la composition du deutoxide, de 100 d'azote et 200 d'oxigène condensés en 100, c'est-à-dire.

1 at. azote	= 88,52	ou bien	30,69
2 at. oxigène	= 200,00		69,31
1 at. acide nitreux	= 288,52		100,00

composition qui pourrait se représenter aussi par

1 at. acide nitrique	= 2 at. azote + 5 at. oxigène.
1 at. acide hyponitreux	= 2 at. azote + 3 at. oxigène.
	4 at. azote + 8 at. oxigène.

ce qui s'accorde d'ailleurs avec les traits caractéristiques de son histoire.

315. *Propriétés chimiques.* L'oxigène sec est sans action sur lui ; il en est de même du chlore, du brôme et de l'iode. Le phosphore et le soufre le décomposent rapidement à l'aide de la chaleur, et passent à l'état d'acide phosphorique et sulfureux. Quelques hydracides lui enlèvent l'oxigène. Quelques autres sont sans action sur lui. L'acide hydrochlorique et l'acide hydrobrômique sont dans ce dernier cas. Les acides hydriodique, hydrosulfurique, hydrosélénique sont au contraire décomposés et donnent de l'eau, de l'iode, du soufre ou du sélénium. Il en est de même des gaz hydrogène proto ou perphosphoré, qui s'enflamment subitement au contact de cet acide en vapeur, et produisent de violentes détonations. Les produits de ces diverses réactions sont faciles à prévoir.

L'acide sulfurique concentré se combine subitement avec lui, et produit un composé cristallin dont nous avons déjà fait connaître les propriétés. L'action de l'acide sulfureux a déjà été étudiée (167). L'acide nitrique le dissout sans l'altérer, et prend des couleurs variées en raison de sa concentration. M. Gay-Lussac, à qui sont dues ces expériences, a vu que l'acide concentré, pesant 1,510, en absorbe beaucoup et devient brun ; que l'acide pesant 1,41 en absorbe moins et devient jaune ; celui qui pèse 1,32 en absorbe encore moins et devient vert ; enfin, celui qui ne pèse que 1.15, ou moins encore, agit sur lui à peu près comme l'eau. En ajoutant de l'eau aux acides denses déjà saturés d'acide nitreux, ils en perdent une partie et prennent les couleurs correspondantes à leur nouvelle densité. On fait ainsi passer à volonté l'acide brun au jaune et au vert, puis on le rend blanc. De même, en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à l'acide

vert, on le ramène au jaune, puis au brun, à mesure que la densité du mélange s'élève. M. Gay-Lussac admet en conséquence que les couleurs observées doivent être attribuées à la densité du liquide où elles prennent naissance.

Lorsqu'on fait passer l'acide nitreux en vapeur sur de la baryte sèche à la température ordinaire, l'acide est lentement absorbé; mais à 200° c., l'absorption est très-vive, une incandescence subite se manifeste, et il se produit du *nitrate* et de l'*hyponitrite de baryte*; phénomène doublement remarquable en ce que l'acide agit bien ici comme une combinaison d'acide nitrique et hyponitreux, et en ce que les deux sels se produisent à une température très-supérieure à celle qui les décomposerait, une fois formés. Pour comprendre l'effet des bases hydratées, il faut d'abord étudier l'action de l'eau.

316. L'action de l'eau sur ce corps est très-remarquable. Avec peu d'acide et beaucoup d'eau, et en mêlant rapidement les deux liquides, la décomposition est complète, il se dégage du deutoxide d'azote, et il reste de l'acide nitrique en dissolution; ce qui doit être dans tous les cas, puisque l'acide hyponitreux est décomposé lui-même par l'eau en deutoxide d'azote et acide nitrique. Mais comme ce dernier peut dissoudre l'acide nitreux, on conçoit que si on formait le mélange avec beaucoup d'acide et peu d'eau, il ne se dégagerait pas de gaz, et qu'on obtiendrait à volonté l'acide nitrique brun, jaune ou vert, l'eau ajoutée ayant produit une décomposition proportionnelle à sa quantité.

Avec la potasse en dissolution concentrée, il se passe des phénomènes compliqués. L'action primitive consiste sans doute dans la formation de quantités correspondantes de nitrate et d'hyponitrite de potasse, mais l'excès d'eau de la dissolution de potasse agissant sur l'acide nitreux, la fait passer en partie à l'état d'acide nitrique et de deutoxide d'azote; d'où résulte une nouvelle dose de nitrate et un dégagement de deutoxide d'azote, toujours moindre, à la vérité, que celui qui proviendrait de l'action de l'eau.

317. On ne connaît pas l'action de l'ammoniaque sèche. Liquide, ce corps agit avec énergie, produit du nitrate d'ammoniaque, du deutoxide d'azote et de l'azote; effet compliqué facile à comprendre, quand on sait que l'hyponitrite d'ammoniaque ne peut exister que pendant quelques instants, et qu'il se transforme en eau et en azote. L'eau qui tenait l'ammoniaque en dissolution, transforme de son côté une partie de l'acide nitreux en acide nitrique et deutoxide d'azote. Tous ces effets doivent être simultanés, et la décomposition de l'hyponitrite, qui est subite, provient peut-être de la température élevée que la réaction détermine.

La facilité avec laquelle on explique les principales réactions de l'acide nitreux, en le considérant comme un acide composé, doit montrer combien il serait utile d'examiner avec soin ce composé d'acide sulfurique et nitreux qui joue un si grand rôle dans la prépara-

tion de l'acide sulfurique. Il y a certainement quelque chose de problématique dans sa constitution et dans ses propriétés, à la vérité peu connues, mais qui mériteraient bien un examen attentif.

318. *Préparation.* Rien de plus facile que la préparation de l'acide nitreux. Il suffit, pour le former, comme l'ont indiqué MM. Gay-Lussac et Dulong, de décomposer par le feu un nitrate sec, pourvu qu'il n'appartienne pas à un métal alcalin. Le nitrate de plomb est généralement préféré, à cause de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir sec. On prend donc ce nitrate, on le pulvérise, on l'expose pendant quelque temps dans une capsule à une chaleur de 120 ou 150° c., puis on l'introduit dans une petite cornue lutée à l'argile. Le bec de cette cornue s'engage dans un tube recourbé en U, dont la courbure est entourée d'un mélange de glace et de sel marin qui maintient sa température à 20° au dessous de 0°, ou à peu près. Le tube courbe se termine en pointe, afin d'offrir un peu de résistance au passage de la vapeur ou du gaz. On chauffe la cornue ; bientôt le nitrate se décompose ; son acide ne trouvant pas d'eau, se détruit et se transforme en acide nitreux et oxigène ; ce dernier se dégage, et le premier se condense tout entier dans la courbure. L'oxide de plomb reste dans la cornue.

ACIDE NITRIQUE.

319. L'acide nitrique est le plus riche en oxigène de tous les composés oxidés que puisse produire l'azote. Son nom, qui a influé sur ceux de tous les composés que nous venons d'étudier, s'écarte des règles ordinaires de la nomenclature, et reste dans la science en témoignage des obstacles qu'eut à vaincre Lavoisier, lorsqu'il voulut renverser l'ancien édifice de la chimie. Par une concession malheureuse et qu'il crut nécessaire, le nom de l'acide azotique, au lieu d'être formé de son radical réel, fut tiré du vieux nom du nitrate de potasse qu'on appelait alors nitre ou sel de nitre. De là sont venus tous ces noms d'acide nitreux, nitrique, nitrate, etc., qui forment une tache d'autant plus saillante dans la nomenclature actuelle, qu'ils sont à peu près les seuls dans ce cas, et que d'ailleurs leur création anomale n'est plus motivée par aucune circonstance apparente. Il serait temps que les chimistes, d'un commun accord, fissent rentrer ces dénominations dans la règle accoutumée, en rejetant des termes désavoués à la fois par le bon goût et la logique.

L'acide nitrique était connu depuis longtemps, sans qu'on fût parvenu à reconnaître sa composition, lorsque Cavendish, au moyen d'une expérience très-remarquable, en découvrit la véritable nature, et détermina même assez exactement les proportions de ses éléments. Il fit sur le mercure un mélange d'air et d'oxigène, auquel il ajouta un peu d'eau tenant de la potasse en dissolution. Il soumit ce mélange gazeux à l'action d'une série d'étincelles électriques longtemps pro-

longée, et il trouva qu'une partie de l'oxigène et de l'azote avait disparu, que l'eau s'était chargée de nitrate de potasse, et que par conséquent l'acide nitrique était formé d'azote et d'oxigène.

Dans une expérience faite en grand et prolongée pendant un mois, en tenant compte de toutes les circonstances autant qu'on le pouvait, à une époque où les corrections à faire au volume des gaz, en raison de la température et de la tension de la vapeur d'eau, n'étaient pas bien connues, on trouva que les gaz avaient disparu dans le rapport de 1 vol. d'azote et 2,3 d'oxigène. On sait aujourd'hui que chaque volume d'azote en prend 2,5 d'oxigène pour constituer l'acide nitrique, et la différence, qui n'est que de $\frac{1}{12}$ sur l'oxigène, tient sans doute bien plus à l'impureté de ce gaz ou aux erreurs de calcul, qu'à une faute réelle dans la marche de l'expérience, qui fut conduite avec le plus grand soin. Cette composition étant connue, une foule de phénomènes déjà étudiés devinrent susceptibles d'une explication précise; et comme à la même époque Berthollet reconnut la vraie composition de l'ammoniaque, l'histoire de l'azote et de ses diverses combinaisons prit tout à coup un degré remarquable de précision et de clarté.

320. *Propriétés.* Nous ne connaissons pas l'acide nitrique sec. Le plus pur que nous puissions nous procurer renferme toujours 14 ou 15 p. 100 d'eau; c'est une véritable combinaison d'eau et d'acide nitrique, à proportions fixes.

Dans cet état, l'acide nitrique est liquide, blanc, odorant, très-fumant à l'air, très-sapide et très-corrosif; il désorganise presque subitement la peau, sur laquelle il laisse une tache jaune. Il produit le même effet sur tous les tissus animaux; c'est donc un poison des plus violents lorsqu'il est concentré, quoiqu'on puisse sans danger le prendre à l'intérieur, quand il est étendu de beaucoup d'eau. Il rougit vivement la teinture de tournesol; sa pesanteur spécifique serait, d'après M. Kirwan, de 1,554; mais M. Gay-Lussac l'a trouvée de 1,510 à 18° c., et M. Thénard de 1,515 seulement. Il bout vers 86° sous la pression de 0^m,76; il se fige à 50° au dessous de 0°, en une masse jaunâtre d'une consistance butyreuse.

Quand on le soumet à l'action d'une température rouge, il est décomposé presque entièrement en acide nitreux et oxigène. La lumière produit le même effet sur lui. En effet, l'acide pur est incolore, mais à peine a-t-il été exposé pendant quelques minutes à l'action directe des rayons solaires que déjà il est coloré en jaune, comme l'est toujours l'acide chargé d'acide nitreux, quand d'ailleurs il est concentré. Par une exposition plus prolongée on peut obtenir de l'oxigène, mais l'acide nitreux reste toujours en dissolution; il arrive une époque où la réaction s'arrête, l'acide restant, se trouvant affaibli par l'eau qui provient de celui qui a été décomposé. M. Gay-Lussac a constaté en effet que l'acide affaibli au point de n'avoir qu'une densité égale à 1,32 n'était plus altéré par la lumière.

L'oxigène est sans action sur lui. Il en est de même de l'air. Le chlore, le brôme et l'iode ne l'altèrent pas non plus.

L'hydrogène, au contraire, le décompose aisément. Il se forme de l'eau et l'azote devient libre. La réaction est assez vive pour qu'on doive éviter d'exposer à une chaleur rouge des mélanges d'hydrogène et d'acide nitrique en vapeur. Il pourrait s'ensuivre de violentes explosions.

Le soufre et le phosphore le décomposent aussi à la température de son ébullition. Il se produit de l'acide sulfurique ou phosphorique; il se dégage avec le soufre du deutoxide d'azote, et avec le phosphore, non-seulement du deutoxide d'azote, mais encore du protoxide d'azote et de l'azote. C'est dire que l'action du phosphore est bien plus vive que celle du soufre (250).

321. Nous étudierons à part l'action des acides hydrochlorique et hydrofluorique sur lui (335,336). Les acides hydrobrômique, hydriodique, hydrosulfurique, hydrosélénique, dissous dans l'eau ou même gazeux, sont décomposés à froid par l'acide nitrique. Il se forme de l'eau, du deutoxide d'azote, et il se dégage du brôme ou bien il se dépose subitement de l'iode, du soufre ou du sélénium. L'action de l'hydrure de soufre doit être la même, ainsi que celle de l'hydrogène proto ou perphosphoré.

L'acide nitrique fait passer les acides hypophosphoreux, phosphoreux et hypophosphorique, à l'état d'acide phosphorique. L'action ne se termine qu'à l'aide de l'ébullition; il se dégage du deutoxide d'azote.

A l'aide de la chaleur l'acide nitrique est décomposé par l'acide sulfureux, qu'il fait passer à l'état d'acide sulfurique en se transformant lui-même en acide nitreux.

Ces diverses réactions étant connues, presque toutes les autres sont faciles à prévoir; ainsi, cet acide agira sur le sulfure d'iode en acidifiant le soufre et mettant l'iode en liberté, etc.

322. Parmi les autres corps que nous avons déjà signalés, il n'en est qu'un qui offre des phénomènes dignes d'attention : c'est le deutoxide d'azote. Ce gaz est promptement absorbé par l'acide nitrique concentré. Celui-ci se colore en brun, précisément comme il arrive lorsqu'on le mêle avec de l'acide nitreux; et en effet, lorsqu'on le chauffe, il s'en dégage beaucoup d'acide nitreux et point de deutoxide d'azote. D'où l'on voit que l'acide a été décomposé en partie, et qu'en passant à l'état d'acide nitreux, il a cédé au deutoxide d'azote la quantité d'oxigène nécessaire pour l'y amener lui-même. L'effet varie d'intensité en raison de la concentration de l'acide; ainsi l'acide pesant 1,15 est sans effet sur le deutoxide d'azote, celui qui pèse 1,32 en absorbe un peu et devient vert, celui qui pèse 1,41 en prend davantage et devient jaune, et l'acide à 1,510 devient brun en absorbant encore plus de gaz. Toutes ces dissolutions versées dans l'eau laissent

dégager de l'acide nitreux, du deutoxide d'azote, et produisent des dissolutions incolores d'acide nitrique pur. (316).

Lorsqu'on essaie d'enlever l'eau à l'acide nitrique, il se transforme toujours en oxigène et acide nitreux. Ainsi quand on le mêle avec quatre ou cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré et que l'on chauffe, il se dégage promptement du mélange des vapeurs rouges d'acide nitreux mêlées d'oxigène.

323. L'action de l'eau sur l'acide nitrique présente des phénomènes bien dignes d'attention. Lorsqu'on les mêle il se produit de la chaleur, mais peu comparativement avec l'acide sulfurique. Suivant qu'on ajoute plus ou moins d'eau, on peut à volonté augmenter ou diminuer la stabilité de l'acide nitrique d'une manière vraiment étonnante.

Proust a remarqué, et j'ai très-souvent répété cette expérience avec succès, que l'acide pesant 1,48 jouissait d'une stabilité très-supérieure à celle de l'acide plus fort ou plus faible. Ainsi l'acide nitrique dans son état ordinaire de concentration, qui est moindre, oxide l'étain, le fer, le zinc avec une rapidité extrême. L'action est si vive, que même avec quelques grammes de matière la température s'élève bien au delà de 100°, et que l'acide cédant tout son oxigène au métal passe en grande partie à l'état d'azote. Quand on essaye de faire l'expérience dans un flacon et de recueillir les gaz, il faut prendre les plus grandes précautions pour éviter les explosions, tant le dégagement en est rapide. Qui croirait d'après cela que l'acide pesant 1,48 est pour ainsi dire sans action sur ces métaux? Cependant j'en ai mis souvent sur de l'étain bien pur et très-divisé, et ce métal, au bout de quinze ou vingt minutes, n'avait rien perdu de son brillant; il ne s'était rien dégagé. En ajoutant quelques gouttes d'eau, l'action se manifestait tout à coup avec sa violence accoutumée. Ainsi avec l'acide à 1,45 ou à 1,510, action des plus vives, et avec l'acide à 1,48, rien.

Observons toutefois que l'acide, même à ce degré, finit par réagir comme à l'ordinaire après un temps plus ou moins long de séjour sur le métal. L'action ne commençait ordinairement, dans mes expériences, qu'au bout d'une demi-heure ; mais comme le mélange se trouvait placé au contact de l'air, il est possible que l'acide se fût affaibli en attirant l'humidité de celui-ci. Quoiqu'il en soit, en ne considérant même que la lenteur de l'action, le fait n'en est pas moins remarquable. Il est difficile de l'expliquer aujourd'hui, mais nous verrons qu'il se passe dans la préparation de l'acide nitrique en grand des phénomènes difficiles à comprendre, si on n'en tient pas compte.

324. Des phénomènes non moins remarquables s'observent à l'égard du point d'ébullition de l'acide plus ou moins étendu d'eau Nous avons dit que l'acide pur bouillait à 86° c. ; mais si on essaye de le distiller, une partie se volatilise véritablement, une autre partie se décompose en acide nitreux et oxigène, tandis que l'eau de cette der-

nière est absorbée par l'acide restant. Le point d'ébullition s'élève successivement et parvient à 120° ou 122° c., époque à laquelle il reste fixe, jusqu'à ce que tout l'acide soit distillé. Si, au contraire, on étend l'acide de beaucoup d'eau et qu'on le chauffe, le point d'ébullition qui se trouvera, par exemple, à 103 ou 104° en commençant, s'élevera encore peu à peu jusqu'à 120 ou 122°, où il restera stationnaire. Mais dans ce cas c'est l'eau qui se sera dégagée en partie. Nous retrouvons ici les mêmes phénomènes qu'avec l'acide sulfurique.

Au reste voici le point d'ébullition de l'acide nitrique à divers degrés, d'après M. Dalton.

Densité.	Point d'ébullition.	
1,51.	86° C.	Thénard.
1,50.	99	Dalton.
1,45.	115	*Id.*
1,42.	120	*Id.*
1,40.	119	*Id.*
1,35.	117	*Id.*
1,30.	113	*Id.*
1,20.	108	*Id.*
1,15.	104	*Id.*

Il semblerait même, d'après M. Dalton, que le point d'ébullition parvenu à 104° pourrait remonter à 105 par l'addition d'un peu d'eau, pour redescendre de nouveau à 104°, si on en ajoute encore. Ce fait qui n'est pas impossible demanderait de nouvelles expériences, pour être admis.

325. La densité de l'acide nitrique décroît à mesure qu'on l'étend d'eau, quoique l'eau elle-même éprouve une condensation en se mélangeant avec cet acide. La table suivante indique le rapport entre cette densité et la proportion de l'acide.

Table de la richesse de l'acide nitrique à divers degrés de densité pour la température de 19° c.

Densité.	Acide sec ou réel pour 100 parties.	Nom de l'observ
1,513.	85,7.	Calculée.
1,498.	84,2.	Thénard.
1,478	72,9.	*Id.*
1,454.	62,9.	*Id.*
1,422	61,9.	*Id.*
1,376.	51,9.	*Id.*

On peut compter sur ces résultats. Je n'oserais en dire autant de la table suivante, empruntée au docteur Ure. Elle est bien plus complète, mais il est à craindre que l'acide employé comme étalon ne fût pas dans un état de concentration et de pureté convenables. La température était de 15°,5, au moment des expériences.

DENSITÉ.	ACIDE sec pour 100.	ACIDE liquide à 1.500 pour 100.	DENSITÉ.	ACIDE sec pour 100.	ACIDE liquide à 1.500 pour 100.
1.5000	79.700	100	1.3579	49 414	62
1.4980	78.903	99	1.3529	48.617	61
1.4960	78.106	98	1.3477	47.820	60
4.4940	77.509	97	1 3427	47.023	59
1.4910	76.512	96	1.3376	46.226	58
1.4880	75.715	95	1.3323	45.429	57
1.4850	74 918	94	1.3270	44.632	56
1.4820	74.121	93	1.3216	43.855	55
1.4790	73.321	92	1.3163	45.058	54
1.4760	72.527	91	1.3110	42.241	55
1.4730	71.730	90	1.3056	41.444	52
1 4700	70.933	89	1.3001	40.647	51
1.4670	70.136	88	1.2947	39.850	50
1.4640	69.339	87	1.3887	59.053	49
1.4600	68.542	86	1.2826	38.256	48
1.4570	67.745	85	1.2765	37.459	47
1.4550	66.948	84	1.2705	36.662	46
1.4500	66.155	83	1.2644	35.865	45
1.4460	65.354	82	1.2583	35 068	44
1.4424	64.557	81	1.2523	34.271	45
1.4385	65.760	80	1.2462	33.474	42
1.4346	62.963	79	1.2402	32.677	41
1.4506	62.166	78	1.2341	31.880	40
1.4269	61.569	77	1.2277	51.083	59
1.4228	60.572	76	1.2212	30.286	58
1 4189	59 775	75	1.2148	29.489	57
1.4147	58.978	74	1.2084	28.692	56
1.4107	58.181	73	1.2019	27.895	55
1.4065	57.384	72	1.1958	27.098	54
1.4023	56.587	71	1.1895	26.501	55
1.3978	55.790	70	1.1833	25.504	32
1.3945	54.993	69	1.1770	24.707	51
1.3882	54.196	68	1.1709	23.900	50
1.3833	53.399	67	1.1648	23.113	29
1.3783	52.602	66	1.1587	22.516	28
1.3732	51.805	65	1.1526	21.519	27
1.3681	51.068	64	1.1465	20.722	26
1.3630	50.211	65	1.1403	19.925	25
1.1345	19.128	24	1.0651	9.564	12
1.1286	18.331	23	1.0595	8.767	11
1.1227	17.534	22	1.0540	7.970	10
1.1168	16.737	21	1.0485	7.175	9
1.1109	15.940	20	1.0430	6.576	8
1.1051	15.143	19	1.0375	5.579	7
1.0993	14.346	18	1.0320	4.782	6
1.0935	13.549	17	1.0237	5.985	5
1.0878	12.752	16	1.0212	5.188	4
1.0821	11.955	15	1.0159	2.591	5
1.0764	11.158	14	1.0106	1.594	2
1.0708	10.361	13	1.0053	0.797	1

326. *Composition.* Déjà nous avons dit comment M. Cavendish était arrivé à la déterminer approximativement. C'est à M. Gay-Lussac qu'est due la découverte du rapport qui existe réellement entre l'azote et l'oxigène, soit dans ce composé, soit dans les acides nitreux et hyponitreux. Voici comment il a opéré pour arriver à la composition exacte de l'acide nitrique. Il a mis en contact sur l'eau du deutoxide d'azote avec un excès d'oxigène. Le deutoxide d'azote passe d'abord à l'état d'acide nitreux; celui-ci est décomposé par l'eau en acide nitrique qui reste dissous et en deutoxide d'azote qui se dégage. Ce dernier rencontrant de l'oxigène repasse à l'état d'acide nitreux qui réagit de nouveau sur l'eau, etc., jusqu'à ce que tout le deutoxide d'azote soit transformé en acide nitrique. On fait l'expérience dans un tube plein d'eau dans lequel on introduit les gaz mesurés. On a soin de ne pas agiter, et au bout de quelques minutes l'opération est terminée. On s'assure d'ailleurs que le produit est bien de l'acide nitrique pur, en essayant s'il décolore le sulfate rouge de manganèse. Ce sel n'est pas altéré par l'acide nitrique, il est au contraire ramené subitement à l'état de protosulfate blanc, par l'acide nitreux.

En prenant toutes ces précautions on trouve que 200 p. de deutoxide d'azote en volume et 500 d'oxigène laissent un résidu de 150 p. d'oxigène. L'acide nitrique est donc formé en volume de 100 d'azote et 250 oxigène, ou bien :

2 at. azote	= 177,02	ou bien	26,15
5 at. oxigène	= 500,00		73,85
1 at. acide nitr.	= 677,02		100,00

L'acide nitrique hydraté se compose de :

1 at. acide nitr. sec	= 677,02	ou bien	85,75
2 at. eau	= 112,48		14,25
	789,50		100,00

C'est le plus pur que l'on puisse se procurer.

327. *Préparation.* L'acide nitrique s'extrait toujours du nitrate de potasse, en traitant ce sel par l'acide sulfurique concentré à une température élevée. L'acide sulfurique s'empare de la potasse, forme du sulfate neutre ou du bisulfate de potasse fixe et anhydre, tandis que l'acide nitrique, s'emparant de l'eau que renfermait l'acide sulfurique, se dégage sous forme de vapeurs qu'on reçoit dans des récipients.

Le procédé est le même dans les laboratoires ou dans les fabriques. Il n'y a d'autre différence que celle des appareils.

Dans les laboratoires on introduit 6 parties de nitre et 4 d'acide sulfurique du commerce dans une cornue de verre, qui n'en soit qu'à moitié remplie.

On verse l'acide au moyen d'un long tube dans la panse de la

cornue, en évitant qu'il n'en coule le long du col; car il en resterait toujours une portion adhérente à ses parois; et par la disposition même de l'appareil, celle-ci se mêlerait à l'acide nitrique et en altérerait la pureté. On chauffe la cornue à feu nu, après avoir engagé son col dans celui d'un récipient tubulé, muni d'un tube de sûreté à boule, propre à recueillir les gaz.

Dès qu'on a versé l'acide sur le nitrate de potasse, on voit apparaître une légère vapeur rouge qui décèle le dégagement de l'acide nitreux; en chauffant, le mélange entre en fusion, la vapeur rouge se dissipe bientôt, elle est remplacée par des vapeurs blanches dont la production dure longtemps; mais vers la fin de l'opération, celles-ci sont à leur tour remplacées par de nouvelles vapeurs rouges plus abondantes que jamais: la matière se soulève et passerait dans le col de la cornue, si on n'arrêtait le feu. On est sûr alors que l'opération est terminée.

528. Il est facile de se rendre compte de ces divers phénomènes, en se rappelant l'action que l'acide sulfurique exerce sur l'acide nitrique. Nous savons qu'il le transforme en acide nitreux et oxigène. Or, au commencement de l'opération, il n'y a d'abord que très-peu d'acide mis en liberté, parce qu'il n'y a qu'une petite partie du nitrate qui soit attaquée. Cet acide se trouve en contact avec beaucoup d'acide sulfurique concentré encore libre; il doit se décomposer en partie et fournir des vapeurs rouges d'acide nitreux mêlées d'oxigène. Dès que le nitre est fondu, le contact devient intime, l'acide sulfurique se combine avec la potasse et cède son eau à l'acide nitrique, qui devient alors prédominant et échappe ainsi à l'action de l'acide sulfurique en excès. C'est l'acide nitrique seul qui se dégage alors sous forme de vapeurs blanches; mais comme l'acide nitrique se dégage toujours, et que l'excès d'acide sulfurique reste dans la cornue, il arrive une époque où ce dernier redevient prédominant, et alors la décomposition de l'acide nitrique recommence pour ne plus cesser. Les vapeurs rouges se reproduisent, deviennent très-intenses et continuent d'apparaître jusqu'à la fin de l'opération.

Si l'on employait de l'acide sulfurique étendu d'eau, il ne se produirait pas de vapeurs rutilantes, si ce n'est celles qui proviennent d'un peu de sel marin que renferme le nitre. Ce sel est décomposé; l'acide hydrochlorique qu'il fournit agissant sur l'acide nitrique, produit du chlore et de l'acide nitreux, mais la quantité, pour ainsi dire, en est insensible.

529. L'acide ainsi préparé n'est pas pur; il contient en dissolution de l'acide nitreux, ce qui le rend jaune, un peu de chlore, et presque toujours un peu d'acide sulfurique. Pour le purifier, on le distille de nouveau dans un appareil semblable au précédent, après avoir mis un peu de nitrate de plomb dans la cornue. Dès le commencement de l'ébullition, l'acide nitreux se dégage; on change de

récipient lorsque la liqueur que contient la cornue, de jaune qu'elle était, est devenue blanche; il ne passe alors que de l'acide nitrique pur. On continue ainsi la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu solide dans la cornue; il consiste en sulfate et chlorure de plomb. On emploie aussi un mélange de nitrate de baryte et de nitrate d'argent de la même manière; il se forme alors du sulfate de baryte et du chlorure d'argent.

330. En grand, cet acide se fabriquait autrefois en décomposant le nitre par l'argile dans des cornues de grès nommées *cuines;* on les rangeait dans des fourneaux de galère, sur deux rangs de 8 à 10 cornues chacun; le bec de la cornue s'engageait dans un récipient aussi en grès. Les résidus de cette opération, connus sous le nom de *ciment d'eau-forte*, étaient utilisés dans la fabrication de l'alun; ils contenaient en effet deux des principes constituants de ce sel, la potasse et l'alumine. La décomposition avait lieu dans cette opération par la tendance de l'alumine à jouer le rôle d'acide avec les bases salifiables puissantes. Il se produisait un aluminate de potasse; mais comme l'argile et le nitre ne contiennent ni l'un ni l'autre d'eau combinée, l'acide nitrique ne pouvait en recevoir qu'accidentellement, et la majeure partie de ce corps était détruite. Lorsque le prix de l'acide sulfurique le permit, on opéra cette décomposition par son intermède dans ces mêmes cornues d'abord, mais plus tard ces vases furent remplacés avec avantage par des chaudières en fonte, qui à leur tour l'ont été par des cylindres de même matière. L'appareil employé aujourd'hui est exactement semblable à celui que nous avons décrit pour la fabrication de l'acide hydrochlorique. Il se compose ordinairement de quatre cylindres en fonte placés dans un même fourneau; ils communiquent par des tubes avec trois ou quatre rangées de bonbonnes dont les deux premières sont plongées dans l'eau (voyez *pl.* 7, *fig.* 1 et 2.) Les tubes immédiatement adaptés aux cylindres doivent être de verre, afin que l'ouvrier puisse voir la couleur des gaz qui y passent et suivre aisément la marche de l'opération. Les autres tubes peuvent être en grès.

331. Les cylindres étant chargés des proportions convenables de nitrate de potasse et d'acide sulfurique, on lute les jointures avec de la glaise qu'on recouvre de terre franche mêlée de crottin de cheval; la première couche formée d'une terre alumineuse est peu attaquable par les acides, tandis que la deuxième enveloppe, d'une terre plus liante, soutient la première et l'empêche de se fendre. La chaleur doit être bien égale, et le feu conduit lentement. Aussi comme combustible convient-il de préférer la tourbe quand on peut s'en procurer facilement. On s'aperçoit que l'opération s'avance lorsqu'on voit les vapeurs devenir plus rouges; elle est terminée quand ces vapeurs ne sont plus du tout visibles. Il faut un dernier coup de feu pour dégager tout l'acide; on délute alors et on enlève sans peine le sulfate de potasse à l'aide de pinces en fer. L'acide condensé dans les pre-

mières bouteilles est le moins pur ; il peut s'employer sans rectification à fabriquer l'acide sulfurique; celui qui est contenu dans la deuxième rangée et une partie de la troisième ne contient pour ainsi dire que de l'acide nitreux et du chlore; on l'en débarrasse en le portant à l'ébullition dans des cornues de verre; on arrête cette ébullition dès que l'acide est sans couleur. On le livre au commerce en cet état ; il doit marquer 36° de l'aréomètre de Beaumé. Tout l'acide faible condensé dans les dernières bouteilles est remis dans la première rangée ou la deuxième, à l'opération suivante, en place d'eau pure. C'est toujours au contraire de l'eau pure qu'on doit mettre dans la dernière rangée de bouteilles, afin que la condensation des vapeurs s'y termine complétement.

332. L'acide ainsi obtenu et livré au commerce n'est pourtant pas assez pur pour tous les usages auxquels il est destiné ; il contient toujours un peu d'acide nitreux et de chlore qu'on n'a pas cherché même à lui enlever complétement. Il contient aussi toujours de l'acide sulfurique. Pour le purifier on est dans l'usage de le distiller dans des cornues de verre, en ayant soin de fractionner les produits. Les premières portions volatilisées renferment le chlore et l'acide nitreux ; on change le récipient lorsque le liquide contenu dans la cornue est devenu blanc, de légèrement ambré qu'il était ; on recueille alors l'acide nitrique pur. La distillation conduite avec soin peut être poussée jusqu'à ce que les neuf dixièmes de l'acide mis dans la cornue soient volatilisés ; mais il faut s'arrêter là, car, passé ce temps, il pourrait se distiller de l'acide sulfurique. Celui-ci reste presque entièrement dans le résidu. L'acide nitrique ainsi rectifié n'est pas encore pur, et pourtant comme c'est le but de la distillation qu'on lui fait éprouver, il est clair qu'on aurait plus de profit à suivre le procédé indiqué plus haut (329).

333. D'après M. Thénard, de 1250 grammes de nitre fondu, traités par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique privé d'eau le plus possible, on retire 510 grammes d'acide nitrique très-concentré; avec 1800 grammes de nitre également fondu, et 1800 d'acide sulfurique du commerce, on obtient 1020 grammes d'acide nitrique presque aussi concentré que le précédent ; par conséquent, ce sont les dernières proportions qu'on doit préférer en petit.

Néanmoins les fabricants préfèrent les proportions suivantes : 100 de nitrate de potasse et 60 d'acide sulfurique à 66°. Si l'on employait de l'acide sulfurique à 55°, il en faudrait 80 p. au lieu de 60. L'acide sulfurique à ce degré coûte moins cher ; mais l'acide nitrique que l'on obtient ainsi est moins pur, il contient plus d'eau, et par suite l'altération des cylindres est beaucoup plus considérable ; enfin il faut plus de combustible pour exécuter l'opération, et ces inconvénients compensent bien l'économie faite sur l'acide sulfurique.

C'est un fait de pratique bien constaté, que l'acide nitrique concentré attaque et ronge beaucoup moins les cylindres de fonte que le

même acide affaibli. On assure même que l'usure est moindre quand la température des cylindres est élevée au rouge, que lorsqu'ils sont moins chauds. Le premier de ces faits s'explique aisément par les observations rapportées plus haut (525), desquelles il résulte qu'à un certain degré de densité l'acide nitrique n'agit qu'avec lenteur sur les métaux. Le second fait trouverait son explication, peut-être, dans les belles expériences de M. Becquerel sur les modifications que le fer éprouve par la chaleur, relativement à ses effets électriques. Tel corps qui est négatif à l'égard du fer froid, devient positif par le contact du fer rouge.

Avant d'employer le nitrate de potasse, il est utile de le purger des sels étrangers qu'il contient et qui sont des chlorures de potassium, de calcium et de magnésium. Ces sels, décomposés par l'acide sulfurique, donneraient lieu à du chlore et de l'acide nitreux. On débarrasse assez bien le salpêtre de ces chlorures, en le traitant par trois lavages successifs, à courte eau. L'eau employée ne doit former en totalité que les quatre centièmes de son poids; on la verse par faibles portions sur ce sel placé dans des trémies; quand il est bien égoutté, on en prend la partie supérieure jusqu'aux deux tiers ; le fond est remis à égoutter de nouveau, pour les opérations suivantes.

534. *Usages.* L'acide nitrique s'emploie à la fabrication des acides *sulfurique*, *oxalique*, etc. ; il sert à dissoudre le mercure pour le *sécrétage* des poils dans l'art de la chapellerie et pour l'application de l'amalgame dans l'art du doreur sur laiton. On l'emploie aussi pour dissoudre les métaux, graver sur le cuivre, former l'acide hydrochloronitrique ou eau régale, et faire le précipité rouge ou deutoxide de mercure; cet acide est encore en usage dans la teinture, l'essai des monnaies, le départ de l'or, etc.

ACIDE NITRO-HYDROCHLORIQUE OU EAU RÉGALE.

535. On désigne sous ce nom un mélange d'acide nitrique et hydrochlorique employé depuis longtemps pour dissoudre l'or et attaquer divers minerais métalliques. Les alchimistes, qui considéraient l'or comme le roi des métaux, avaient donné le nom d'*eau régale* à ce mélange qui présentait alors le seul dissolvant capable d'agir sur lui.

L'emploi de l'eau régale est très-fréquent dans les arts ; ses proportions reposent sur une théorie délicate qu'il est nécessaire d'étudier avec soin pour régler l'emploi de cet agent suivant les circonstances.

La plupart des faits qui établissent cette théorie étaient connus des anciens chimistes; mais ils n'ont été classés et discutés convenablement qu'en 1816, par M. Davy. Voici les faits : 1° Le chlore, sous l'influence de l'eau, transforme le deutoxide d'azote en acide nitreux, en passant lui-même à l'état d'acide hydrochlorique; 2° le chlore est sans action sur l'acide nitreux sec ou humide; 3° l'acide hydrochlo-

rique n'agit pas non plus sur l'acide nitreux sec ; 4o l'acide hydrochlorique et l'acide nitrique se transforment en chlore, acide nitreux et eau. A froid, l'effet n'est que partiel ; à chaud, la réaction est complète. De tous ces faits il résulte évidemment que l'eau régale doit être formée des éléments suivants, pour que la transformation soit totale.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
1 at. acide nitriq. =	2 azote = 177,02 5 oxig. = 500,00	2 at. acide nitreux, =	2 azot. = 177,02 4 oxig. = 400,00
4 at. acide hydro. =	2 chlo. = 442,64 2 hyd. = 12,48	2 at. chlore.	— 442,64
		2 at. eau.	= 112,48
	1152,14		1152,14

Or, comme 1 at. d'acide nitrique sec devient égal à 789,5 lorsqu'il est hydraté, et que les 4 at. d'acide hydrochlorique représentent 1124 parties d'acide hydrochlorique concentré du commerce, il semble que le rapport le plus convenable devrait être de 8 parties d'acide nitrique pour 11 d'acide hydrochlorique environ ; mais il n'en est pas ainsi dans le plus grand nombre des cas.

En effet, nous venons de supposer qu'il se dégageait de l'acide nitreux ; mais presque toujours la substance que l'on soumet à l'action de l'eau régale peut s'oxider en agissant sur l'acide nitreux et le ramener à l'état de deutoxide d'azote. L'oxide ainsi produit réagit à son tour sur l'acide hydrochlorique, et donne naissance à de l'eau et à un chlorure. Il est facile de voir qu'en passant à l'état d'acide nitreux l'acide nitrique ne perd qu'un atome d'oxigène, tandis qu'il en perd trois pour arriver à l'état de deutoxide d'azote. Il faut donc tripler la quantité d'acide hydrochlorique, ce qui donne le rapport de 8 p. d'acide nitrique à 33 d'acide hydrochlorique. ou plus simplement 1 p. et 4 en poids. Enfin, si la substance traitée ramenait l'acide nitreux à l'état d'azote, on voit qu'il faudrait employer encore d'autres proportions. Ce serait alors 8 p. d'acide nitrique pour 55 d'acide hydrochlorique, ou plus simplement 1 p. pour 7.

On voit que l'eau régale doit varier dans ses proportions suivant les cas ; mais comme l'acide hydrochlorique est bien moins cher que l'acide nitrique, il ne faut pas craindre d'en mettre un excès. Il est généralement admis maintenant que les proportions les meilleures sont 1 p. d'acide nitrique et 4 p. d'acide hydrochlorique. Je crois néanmoins qu'on pourrait mettre 6 p. de ce dernier sans inconvénient, lorsqu'il s'agit de traiter l'étain ou les métaux qui peuvent décomposer l'eau, par eux-mêmes.

La nature du produit qu'on cherche à former doit introduire encore des modifications dans le dosage. Si c'est un chlorure ou une combinaison correspondante, les calculs ci-dessus restent vrais ; mais quand il se produit un hydrochlorate de chlorure, on doit augmenter proportionnellement la quantité d'acide hydrochlorique.

On fait souvent une espèce d'eau régale en mêlant de l'acide nitrique avec de l'hydrochlorate d'ammoniaque ou du chlorure de sodium. Cette composition est surtout en usage pour former les dissolutions d'étain. Nous y reviendrons ailleurs (*Voyez Peinture sur porcelaine, Teinture*), et nous ferons seulement observer ici qu'il se produit dans ce cas des combinaisons compliquées qui rendent la théorie difficile, quoique l'on puisse indiquer la cause des bons effets de de ce mélange. Il se forme des combinaisons entre le chlorure d'étain et l'hydrochlorate d'ammoniaque ou le sel marin. Ces combinaisons sont moins altérables par l'eau ou par l'air que le chlorure d'étain pur, ce qui en rend les effets plus sûrs. M. Haussman est, je crois, le premier chimiste qui ait bien analysé ces phénomènes que nous étudierons plus tard avec soin.

ACIDE NITROHYDROFLUORIQUE.

336. On peut désigner sous ce nom le mélange d'acide nitrique et hydrofluorique dont M. Berzélius a proposé l'emploi dans beaucoup de circonstances. Il est certain que presque tous les métaux qui résistent à l'action de l'eau régale sont dissous par ce mélange, qui devient ainsi un réactif très-précieux ; d'ailleurs, les mêmes principes dirigeraient dans le dosage.

CHLORURE D'AZOTE.

337. En décrivant les effets que produit le contact du chlore et de l'ammoniaque, nous avons renvoyé à cet article l'examen de la réaction qui donne naissance au chlorure d'azote. Ce composé si détonnant, découvert en 1812 par M. Dulong, se forme probablement toutes les fois que le chlore rencontre le gaz azote naissant ; mais le composé se détruit à mesure qu'il se forme, si l'on ne fait usage de quelques précautions. Avant de continuer cet article, nous devons peut-être ajouter que cette substance a été la cause de graves accidents, et qu'elle pourrait en occasionner d'autres, si on n'était prévenu de son existence et des conditions dans lesquelles sa production a lieu.

338. *Préparation.* On prend un entonnoir de verre très-mince, on effile son bec à la lampe, et on le plonge dans une petite capsule remplie de mercure ; on verse dans l'entonnoir une dissolution aqueuse d'hydrochlorate d'ammoniaque, contenant un vingtième de ce sel ; enfin, au moyen d'un petit tube qu'on enfonce dans la liqueur jusqu'à ce qu'il arrive très-près du mercure, on verse doucement une dissolution concentrée de sel marin. Celle-ci étant plus pesante que la dissolution ammoniacale, la soulève, prend sa place dans le bec de l'entonnoir, et l'on cesse d'en verser lorsqu'elle forme une couche de deux ou trois pouces de hauteur. Ces dispositions faites, on dirige un courant de chlore dans la solution ammoniacale, en ayant soin

que le tube qui l'amène n'arrive qu'à quelque distance de la solution de sel marin, afin que le mouvement des bulles ne détermine pas le mélange des deux couches. Le chlore est d'abord absorbé, puis l'on voit apparaître une infinité de petites bulles d'azote qui se dégagent, et bientôt il se produit des petites gouttelettes d'apparence huileuse qui traversent les deux liquides et viennent se réunir sur le mercure : c'est le chlorure d'azote. Quand on veut mettre fin à l'expérience, on enlève la capsule qui renferme le mercure, et on la remplace par une autre qui contient de l'eau distillée, ou qui est vide, suivant l'usage auquel le chlorure est destiné.

Dans cette expérience, le chlore s'empare de l'hydrogène de l'ammoniaque, pour former de l'acide hydrochlorique ; l'azote est mis à nu, et une partie de celui-ci se combinant avec le chlore en excès, donne naissance au chlorure d'azote.

339. *Composition.* Le chlorure d'azote est probablement formé de 3 vol. de chlore et de 1 vol. d'azote.

340. *Propriétés.* Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, de couleur jaunâtre, d'une odeur piquante, plus pesant que l'eau, très-volatil. A 30°, il détone avec une violence inconcevable, en produisant de la lumière et se transformant en azote et en chlore qui reprennent leur état gazeux. A la température ordinaire, le plus léger mouvement produit souvent le même effet.

Beaucoup de corps font détoner subitement le chlorure d'azote par leur contact. Le phosphore en particulier jouit à un très-haut degré de cette propriété ; elle doit, en général, se rencontrer dans les substances qui peuvent se combiner avec le chlore à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur et de lumière. Le soufre se dissout d'abord dans le chlorure d'azote, il le décompose ensuite en donnant lieu à de l'azote et à du chlorure de soufre ; mais l'action a lieu sans détonation.

L'ammoniaque et les sels ammoniacaux détruisent le chlorure d'azote ; il se forme de l'acide hydrochlorique et du gaz azote qui, en se dégageant, emporte un peu de chlorure d'azote en vapeur ; aussi ce gaz détone-t-il souvent spontanément. Par l'approche d'un corps en combustion, il détone toujours. C'est pour prévenir cette altération de la part de l'hydrochlorate d'ammoniaque en excès qu'on emploie la dissolution de sel marin dans la préparation du chlorure d'azote.

Lorsqu'on fait passer du chlore en excès dans une dissolution d'un sel ammoniacal quelconque, il se produit toujours de l'azote qui se dégage plus ou moins chargé de chlorure d'azote. On le reconnaît à l'odeur piquante du gaz et à la détonation plus ou moins forte qu'y occasionne la bougie allumée.

IODURE D'AZOTE.

341. *Préparation.* L'iode se combine plus facilement avec l'azote que le chlore, bien que le composé connu sous le nom d'iodure d'a-

zote ne se produise aussi que lorsque l'iode rencontre le gaz azote naissant; mais du moins, les circonstances étant les mêmes, tout l'azote est employé, il ne s'en dégage point, et l'iodure formé n'est détruit ni par l'ammoniaque ni par les sels ammoniacaux.

Rien de plus aisé que la préparation de l'iodure d'azote. On met quelques grains d'iode dans un verre à pied, on verse par-dessus un peu d'ammoniaque; on agite et on écrase l'iode au moyen d'une baguette de verre, et au bout de dix à quinze minutes l'opération est terminée. Il reste dans le verre un excès d'ammoniaque, de l'hydriodate d'ammoniaque, et une poudre brune qui est l'iodure d'azote. On voit que l'ammoniaque a été décomposée, et que son hydrogène a formé de l'acide hydriodique avec l'iode, tandis que son azote s'est aussi uni à ce corps pour donner naissance à l'iodure d'azote. Ce dernier est très-détonant; mais tant que le liquide qui le baigne renferme de l'ammoniaque, ou de l'hydriodate d'ammoniaque, on ne court aucun risque; on peut le manier, le broyer, le jeter sur un filtre sans qu'il se décompose; mais lorsqu'on a enlevé ces corps étrangers par quelques lavages, comme il est nécessaire de le faire, on ne doit manier le filtre qu'avec précaution. Bien que la matière soit humide, elle éprouve souvent une détonation partielle, peu dangereuse à la vérité, si l'on a eu soin de se munir de larges lunettes qui garantissent les yeux. Quand on est parvenu à extraire le filtre de l'entonnoir, on l'étale sur une planche, et on l'y fixe par ses bords au moyen d'un peu de colle d'amidon. Cette précaution est nécessaire; car une fois que la matière est sèche, le moindre mouvement dans l'air qui agiterait le papier produirait une explosion subite, et tout l'iodure serait détruit.

342. *Composition.* L'iodure d'azote est formé de 3 at. iode et 1 at. azote.

343. *Propriétés.* Elles sont peu connues; ce corps est solide, pulvérulent, insoluble dans l'eau. Il détone avec violence lorsqu'il est sec, par le plus léger attouchement. Une barbe de plume promenée légèrement sur la poudre suffit pour déterminer l'explosion; bien souvent elle a lieu spontanément. Quand il est humide, il est nécessaire d'employer un léger choc, et alors la détonation n'est que partielle. Au moment de l'explosion, il y a production de lumière très-sensible dans l'obscurité, dégagement d'iode en vapeurs violettes et de gaz azote.

Nombre de corps agissent sans doute sur l'iodure d'azote, mais on sait seulement que la dissolution aqueuse de potasse agit sur lui comme sur l'iode pur en dégageant l'azote.

CHAPITRE XI.

Arsenic. — Hydrogène arseniqué. — Hydrure d'arsenic. — Oxide d'arsenic. — Acide arsénieux. — Acide arsénique. — Fluorure, Chlorure, Brômure, Iodure et Sulfures d'arsenic.

344. L'arsenic est assez généralement considéré comme un métal; nous le désignerons toujours sous ce nom, et nous l'aurions même placé parmi ceux-ci dans tout autre ouvrage; mais il importe trop aux métallurgistes de prendre une idée précise du rôle que joue ce corps dans les minerais dont il fait partie, pour que nous n'ayons pas cru devoir faire un sacrifice de classification en leur faveur. En voyant l'arsenic placé à côté du phosphore et du soufre, ils concevront mieux que par les raisonnements les plus réitérés, que l'arsenic joue toujours le même rôle qu'eux dans les opérations de la nature aussi bien que dans celles des arts. D'ailleurs, si, considéré en lui-même, l'arsenic présente vraiment les caractères d'un métal, il faut avouer que dans ses composés, il offre une telle analogie avec le phosphore et l'azote, que le rapprochement tenté ici s'en trouve pleinement justifié.

L'arsenic se rencontre sous plusieurs formes dans la nature 1° à l'état métallique; 2° à l'état d'acide arsénieux ; 3° à l'état d'arséniate; 4° enfin en combinaison avec divers métaux, constituant ainsi des arséniures analogues aux sulfures métalliques, et souvent mêlé ou même combiné avec eux. Sous ce dernier état, il fait partie de beaucoup de minerais exploités, et l'odeur alliacée de sa vapeur, son action délétère sur les hommes qui la respirent, enfin le produit blanc et vitreux qu'elle fournit en se condensant, sont autant de circonstances qui n'ont pu lui permettre d'échapper longtemps à l'attention des métallurgistes. En effet, l'arsenic était connu des anciens. Aristote le désignait sous le nom de *sandaraque.* Plus tard, ce nom fut remplacé par ceux d'*arrenic* et d'*arsenic.* par lesquels on désigna l'acide arsénieux. Le sulfure d'arsenic prit le nom d'*orpiment.* Mais l'ignorance des auteurs anciens sur la vraie nature des combinaisons de ce corps a jeté bien des erreurs dans leurs descriptions.

Ce n'est qu'en 1649 que Schrœder décrivit l'arsenic métallique. A partir de cette époque l'histoire de ce corps s'est améliorée ou modifiée. à mesure que la chimie générale a pris elle-même son développement.

L'arsenic ou ses combinaisons sont de peu d'emploi dans les arts. Pourtant il s'en consomme dans beaucoup d'industries, mais toujours de petites quantités. S'il est utile d'étudier ce corps, c'est surtout pour apprendre à le séparer des minerais dans lesquels il se rencontre, et à y reconnaître sa présence par des moyens analytiques sûrs. Il est d'expérience journalière que des quantités presque insensibles de ce

corps suffisent pour modifier d'une manière à la fois très-fâcheuse et très-persistante les propriétés de beaucoup de métaux. Sous ce point de vue, il nous semble que nous ne saurions entrer dans trop de détails sur les principales combinaisons de l'arsenic.

L'extraction de l'arsenic et la préparation des composés qui se trouvent compris dans ce chapitre constituent un art ou plutôt une suite d'opérations qui s'exécutent généralement dans le même atelier. Nous rejetterons donc à la fin du chapitre tout ce qui concerne la préparation de ces produits en grand, et nous ne donnerons, en parlant de chacun d'eux en particulier, que les méthodes des laboratoires applicables seulement aux expériences de recherches.

ARSENIC.

345. *Propriétés.* L'arsenic est solide, gris d'acier, fragile, très-brillant; mais d'un éclat peu durable, au contact de l'air humide. Sa texture est cristalline, tantôt grenue, tantôt lamelleuse. Il est sans odeur et sans saveur ; il est insoluble dans l'eau , mais il ne faudrait pas se hâter d'en conclure qu'il ne peut agir comme poison, car les circonstances les plus légères peuvent déterminer son oxidation, le rendre soluble et par conséquent vénéneux.

La pesanteur spécifique de l'arsenic varie entre 5,75 et 5,76. Chauffé dans un vase de verre ou de grès à l'abri du contact de l'air, il se sublime sans entrer en fusion, et sa vapeur cristallise en se condensant sur les parties froides. L'arsenic ne se volatilise en vase clos, qu'au rouge naissant. Mais à l'air, sa sublimation est déjà sensible à 180° c.

L'arsenic cristallise en tétraèdres. On ne peut l'avoir fondu, qu'autant qu'il est chauffé, sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère.

346. *Préparation.* On l'extrait ordinairement de l'arsenic métallique du commerce. Celui-ci est déjà presque pur, mais il est toujours souillé de quelques traces de métaux étrangers tels que l'antimoine; il contient en outre de l'oxide en quantité plus ou moins grande. On le purifie en le sublimant. Pour cela, on met 200 ou 300 gr. d'arsenic du commerce pulvérisé dans une cornue en grès. On ferme celle-ci au moyen d'un bouchon troué, afin de laisser le passage libre à l'air dilaté, et d'éviter néanmoins un renouvellement d'air trop facile. On place la cornue dans un fourneau à réverbère, et on la chauffe doucement jusqu'à ce que son fond ait atteint le rouge-brun. Il faut conduire l'opération très-lentement, afin que l'arsenic ait bien le temps de se condenser, soit dans le col, soit dans la partie supérieure de la cornue. Quand elle est bien refroidie on la casse, on retire l'arsenic et on le renferme dans des flacons à l'émeri, remplis d'eau bouillie.

HYDRURE D'ARSENIC.

347 L'arsenic forme avec l'hydrogène deux combinaisons : l'une solide, c'est l'hydrure d'arsenic; l'autre gazeuse, c'est l'hydrogène arseniqué.

L'hydrure d'arsenic est terne, brun-noirâtre, pulvérulent, sans odeur ni saveur; il est plus pesant que l'eau et moins volatil que l'arsenic. Il ne se décompose pas à l'aide de la chaleur, du moins au rouge naissant. Il brûle à une température rouge, soit dans l'oxigène, soit dans l'air, en formant de l'eau et de l'acide arsénieux.

On l'obtient en mettant l'arsenic en contact avec l'hydrogène naissant, ou bien en mettant le gaz hydrogène arseniqué en contact avec des corps avides d'hydrogène, et en quantité insuffisante pour s'emparer de tout ce gaz. En étudiant l'hydrogène arseniqué nous ferons connaître ce dernier mode d'action ; il nous suffira donc ici d'indiquer comment on réalise le premier.

Le moyen le plus simple consiste à décomposer l'eau par la pile, en se servant d'un fragment d'arsenic métallique comme pôle négatif. L'hydrogène qui s'y rassemble, au lieu de se dégager, se combine avec le métal et constitue l'hydrure, qui se dépose en flocons bruns.

On peut encore réaliser les mêmes circonstances, en formant un alliage de 1 p. de potassium et de 10 ou 12 d'arsenic, et le traitant ensuite par l'eau. Le potassium s'empare de l'oxigène de l'eau et passe à l'état de potasse, tandis que l'arsenic forme avec l'hydrogène de l'hydrure d'arsenic et de l'hydrogène arseniqué. On pourrait croire qu'avec des proportions convenables d'arsenic et de potassium il ne se ferait que de l'hydrogène arseniqué, mais alors il se dégagerait probablement de l'hydrogène libre, outre l'hydrogène arseniqué, et il se ferait toujours de l'hydrure d'arsenic. On peut même dire que ces trois produits se forment constamment, l'hydrogène libre se rencontrant dans les gaz fournis par des alliages très-chargés d'arsenic.

HYDROGÈNE ARSENIQUÉ.

348. *Propriétés.* Ce corps est gazeux, sans couleur, d'une odeur nauséabonde très-caractérisée ; sa densité est égale à 2,695. A 30° au dessous de 0°, il se liquéfie, même sous la pression ordinaire. La chaleur le décompose en hydrogène et hydrure d'arsenic qui se dépose. Ce gaz éteint les corps en combustion ; il s'enflamme au contact de l'air et brûle avec une flamme blanche volumineuse en formant de l'eau, de l'acide arnénieux et de l'hydrure d'arsenic. Les deux premiers produits se volatilisent ; le troisième se dépose et forme sur les parois des éprouvettes une croûte brune plus ou moins épaisse.

Mêlé d'oxigène ou d'air, l'hydrogène arseniqué produit une vive détonation, soit qu'on enflamme le mélange au moyen d'une étincelle électrique, soit qu'on l'approche d'une bougie allumée. Quand l'oxigène est en excès, chaque volume d'hydrogène arseniqué en consomme 1 vol. et 1/2 en formant de l'eau et de l'acide arsénieux. Si au contraire on mettait l'hydrogène arseniqué en excès, il se formerait de l'eau et de l'hydrure d'arsenic. Dans le premier cas, les vases se couvriraient d'un dépôt blanc ; dans le second, le dépôt serait brun.

Le chlore décompose subitement l'hydrogène arseniqué. Il se forme

du chlorure d'arsenic et de l'acide hydrochlorique, si le chlore est en excès; ou bien de l'hydrure d'arsenic et de l'acide hydrochlorique, si c'est le gaz hydrogène arseniqué qui prédomine. Le premier cas se réalise, si on fait passer bulle à bulle l'hydrogène arseniqué dans une éprouvette de chlore; le second, si on fait arriver de la même manière du chlore dans une éprouvette d'hydrogène arseniqué. Ces réactions ont toujours lieu avec chaleur et lumière. La dernière est sans danger; elle réussit toujours. Il n'en est pas de même de la première. Souvent il arrive qu'ont introduit deux ou trois bulles d'hydrogène arseniqué dans l'éprouvette de chlore sans qu'elles prennent feu; et dans ce cas celle qui suit venant à s'enflammer, détermine la détonation du mélange et l'éprouvette vole en éclats. En général, si la première bulle n'a pas pris feu, il faut renoncer à l'expérience. Elle réussit presque toujours quand le chlore est bien pur et que sa température est à 30° ou environ.

Il est probable que le brôme et l'iode agiraient d'une manière analogue. Le soufre décompose aussi l'hydrogène arseniqué à la température de 140° ou 150° c. Il se forme du sulfure d'arsenic et de l'hydrogène sulfuré. L'action du phosphore doit être analogue à celle-ci.

L'eau pure dissout un peu d'hydrogène arseniqué, mais ne l'altère pas. L'eau chargée d'air le décompose au contraire promptement, et détermine un dépôt d'hydrure d'arsenic. Il suffit d'abandonner un flacon plein d'hydrogène arseniqué sur l'eau pendant un mois ou deux, pour qu'il se recouvre intérieurement d'un dépot d'hydrure d'arsenic très-abondant. Ce dépot s'applique si bien sur le verre qu'il s'y moule et acquiert assez de brillant pour réfléchir les rayons lumineux à la manière d'un métal poli.

L'hydrogène arseniqué est très-vénéneux. Un chimiste allemand d'un rare mérite, M. Gehlen, périt au bout de neuf jours de cruelles souffrances, pour avoir respiré imprudemment une quantité probablement très-faible de ce gaz. Il faisait une expérience qui devait produire de l'hydrogène arseniqué; le gaz ne se dégageait pas; pensant que l'appareil perdait, il flaira les bouchons pour reconnaître les fuites, à l'odeur propre au gaz hydrogène arseniqué. Il dut en respirer bien peu, et néanmoins au bout d'une heure, il fut pris de vomissements violents, accompagnés de frissons et d'une faiblesse extrême. Tous les soins qui lui furent prodigués ne purent rien contre ce poison énergique, dont il n'avait pourtant respiré, sans doute, que quelques centièmes de grain.

549. *Composition*. La composition du gaz hydrogène arseniqué se détermine comme celle du gaz hydrogène phosphoré. Au moyen du sulfate de cuivre on absorbe ce gaz, et on n'agit pas sur l'hydrogène libre qui peut s'y trouver mêlé. On détermine ainsi la quantité d'hydrogène arseniqué que renferme réellement un volume connu de gaz. On en soumet ensuite une certaine quantité à l'action de l'étain chauffé au rouge naissant, dans une cloche courbe. Le gaz est dé-

composé, l'hydrogène devient libre et il reste de l'arseniure d'étain. On trouve ainsi que chaque volume d'hydrogène arseniqué donne 1 vol. 1/2 d'hydrogène. Retranchant une fois et demie la densité de l'hydrogène de celle du gaz hydrogène arseniqué, on a 2,695 — 0,1032 — 2,5918, poids de l'arsenic. En supposant que ce nombre représente la moitié de la densité de la vapeur d'arsenic, on aurait, pour la composition du gaz, 1 vol. d'arsenic et 3 d'hydrog. condensés en deux, ou bien :

1 at. arsenic. . . .	= 470,38	ou bien	96,15
3 at. hydrogène. . .	= 18,75		3,85
2 at. hydrog. arseniq.	= 489,11		100,00

350. *Préparation.* On l'obtient en traitant par l'acide hydrochlorique pur et concentré, à l'aide de la chaleur, l'alliage d'arsenic et d'étain. On obtient cet alliage en fondant un mélange de 3 parties d'étain en grenailles et d'une partie d'arsenic en poudre dans un creuset couvert. Cet alliage cristallise en larges lames par le refroidissement. On le pulvérise et on le met dans une petite cornue tubulée, à laquelle est adapté un tube qui se rend dans la cuve à mercure. On verse l'acide par la tubulure ; on la ferme au moyen d'un bon bouchon, et dès que le gaz, qui se dégage déjà à froid, cesse de se produire, on chauffe la cornue avec précaution. Il reste du protochlorure d'étain dans la cornue, et il se dégage un mélange d'hydrogène arseniqué et d'hydrogène, dans lequel ce dernier gaz entre pour 60 ou même 80 centièmes. On voit que le gaz ainsi préparé est loin d'être pur. Si on augmentait la dose de l'arsenic dans l'alliage, la réaction n'aurait pas lieu ou du moins se ferait très-mal.

OXIDE D'ARSENIC.

351. L'oxide d'arsenic est à peine connu. C'est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se forme lorsque l'arsenic pulvérisé est exposé à l'air humide. Il est peu probable que ce soit une combinaison simple. M. Berzélius est le seul chimiste qui l'ait examinée. D'après lui, 100 p. d'arsenic ne peuvent absorber que 8 p. d'oxigène par leur exposition à l'air, bien qu'on ait soin de réduire ce métal en poussière très-fine, et de prolonger l'expérience pendant une année ou deux. La matière qu'on se procure ainsi paraît homogène. Chauffée en vase fermés elle se transforme en arsenic et acide arsénieux. Mais chauffée au contact de l'air ou de l'oxigène elle brûle en formant de l'acide arsénieux qui se sublime. Ce corps ne paraît pas soluble dans l'eau, néanmoins on ne peut guère douter qu'il ne soit vénéneux. Il ne se combine pas avec les acides. Si on l'admet comme corps distinct il doit être formé de :

8 at. arsenic	= 3763,04	ou bien	92,62
3 at. oxigène	= 300,00		7,38
	4063,04		100,00

ACIDE ARSÉNIEUX.

352. Cette matière éminemment vénéneuse était connue des anciens, qui la désignaient sous le nom d'*arsenic*. C'est elle que ce nom désigne encore dans le langage vulgaire. On l'appelle aussi très-souvent *mort aux rats*, en raison de son emploi fréquent comme poison pour faire périr ces animaux. Les chimistes ont cru pendant longtemps que ce corps ne possédait pas des propriétés acides suffisamment caractérisées; de là les noms de *deutoxide d'arsenic*, d'*oxide blanc d'arsenic*, sous lesquels on l'a désigné jusque dans ces derniers temps. Aujourd'hui, ses propriétés mieux connues obligent de le ranger parmi les acides. Il se place, par sa composition et ses caractères, à côté de l'acide phosphoreux et de l'acide hyponitreux.

353. *Propriétés.* L'acide arsénieux est volatil;récemment sublimé, il est en cristaux tétraèdres transparents,ou en masse vitreuse également transparente. Sa densité est de 3,738 à l'état vitreux d'après M. Guibourt. Si, pendant la sublimation, on le condense trop rapidement, il se précipite sous la forme d'une poussière blanche. Si on abandonne à l'air l'arsenic vitreux, il perd sa transparence, devient blanc de lait, et perd beaucoup de sa dureté, aussi l'acide arsénieux du commerce est-il presque toujours opaque et blanc à la surface, tandis que l'intérieur des morceaux présente ordinairement un noyau demi-transparent et vitreux, dont la densité est de 3,698. On ignore encore comment s'opère ce changement, qui influe beaucoup sur les propriétés de ce corps. L'acide arsénieux opaque se réduit bien plus aisément en poudre et se dissout bien plus facilement que l'autre dans l'eau.

Lorsqu'on projette de l'acide arsénieux sur un charbon incandescent ou sur un corps chauffé au rouge, il se volatilise subitement, et sa vapeur, se condensant dans l'air, y forme une fumée blanche, dont l'odeur alliacée est si forte, que des quantités d'acide arsénieux presque imperceptibles peuvent être reconnues par ce moyen. Il n'est point décomposable par la chaleur; l'oxigène et l'air sont l'un et l'autre sans action sur lui.

354. L'acide arsénieux est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; il se sépare de ses dissolutions saturées à chaud, sous forme cristalline, en petits tétraèdres quelquefois transparents, mais plus ordinairement d'un blanc laiteux. D'après M. Guibourt, il existe une différence très-notable dans la solubilité absolue de l'acide arsénieux vitreux et celle du même acide devenu opaque par l'action de l'air. Ce dernier est plus soluble que l'autre, comme on le voit par le tableau suivant:

100 parties d'eau contiennent	Acide opaque.	*Id.* transpar.
Dissolution saturée à 15° c.	1,25.	0,96
Dissolution saturée à 100° c.	11,47.	9,68
Dissolution saturée à 100° c. puis refroidie à 15° pendant deux jours.	2,90.	1,78

Ces faits, d'une grande utilité pour les recherches de médecine légale, sont fort difficiles à expliquer. M. Guibourt est disposé à penser que l'ammoniaque n'est pas étrangère à la solubilité de l'acide arsénieux opaque, quoiqu'il n'ait pas pu en constater la présence dans cette matière.

355. *Composition.* M. Thénard l'a déterminée directement en brûlant un poids connu d'arsenic métallique dans l'oxigène, et mesurant la quantité de ce gaz absorbée par cette combustion. L'acide arsénieux est formé de :

2 at. arsenic	= 940,77 ou bien	75,82
3 at. oxigène	= 300.00	24.18
1 at. acide arsénieux	= 1240,77	100,00

356. *Usages.* L'acide arsénieux sert à préparer tous les produits auxquels l'arsenic sert de base. Dans les arts, on l'emploie pour se procurer diverses couleurs vertes connues sous le nom de *vert de Schéele*, *vert de Schweinfurt*, *vert d'Allemagne*, etc. La première est de l'arsenite de cuivre, les autres sont des combinaisons d'arsénite et d'acétate de cuivre. Ces couleurs fort belles sont employées dans la fabrication des papiers de tenture. On ajoute souvent de l'acide arsénieux dans le verre, mais en très-petite quantité.

L'action épouvantable que l'acide arsénieux exerce sur l'économie animale n'est que trop connue. Ce corps a une saveur âcre et nauséabonde ; il détermine sur les tissus des animaux des taches rouges gangréneuses, et produit bientôt, si son séjour se prolonge, des ulcères et même une destruction totale du point touché. En médecine, cette propriété a été mise à profit, et l'acide arsénieux fait partie de plusieurs remèdes externes destinés à ronger ou détruire les chairs. La poudre escarrotique du frère Côme offre un exemple de ce genre de médicament.

Pour détruire les souris, on en fait ordinairement une pâte avec des amandes, de la farine et du saindoux. Si on met trop d'acide arsénieux, ces animaux n'y touchent pas, rebutés sans doute par sa saveur désagréable.

Sous une autre forme, l'acide arsénieux est aussi très-employé pour préserver des insectes les peaux préparées, les oiseaux empaillés, et en général tous les objets de nature animale conservés dans les cabinets d'histoire naturelle. Cette préparation arsénicale est connue sous le nom de *savon de Bécœur*, son inventeur. Elle se compose de :

Savon blanc.	100	parties.
Acide arsénieux	100	
Carbonate de potasse. . .	36	
Camphre.	15	
Chaux vive.	12	

On racle le savon, on le met dans une capsule avec un peu d'eau et on le fait fondre à un feu doux. On y ajoute alors le carbonate de potasse et la chaux vive en poudre. On mélange bien. On incorpore ensuite peu à peu l'acide arsénieux également pulvérisé, et on laisse refroidir la matière. On met le campbre dans un mortier, on l'arrose de quelques gouttes d'esprit-de-vin et on le broie. Sans cette addition le camphre ne se réduirait pas en poudre. On mêle à froid cette poudre au savon préparé, afin d'éviter la perte de camphre que la chaleur ferait éprouver.

On conserve ce savon pour l'usage. Il s'applique au pinceau, après avoir été délayé avec un peu d'eau, de manière à former une bouillie. Cette préparation exhale constamment l'odeur de l'hydrogène arseniqué. Elle a le double avantage de dépister les insectes qui cherchent un endroit pour déposer leurs œufs, et de faire périr ceux que le hasard a conduits sur les matières qu'on veut conserver.

557. *Préparation.* L'acide arsénieux a été rencontré dans quelques mines, mais rarement et en petite quantité. On se le procure soit exprès, soit accidentellement, en chauffant avec le contact de l'air divers minerais qui renferment des arséniures, et particulièrement la *pyrite arsénicale*, mélange de sulfure et d'arséniure de fer qu'on exploite pour arsenic; les mines de cobalt, mélange de sulfure et d'arséniure de cobalt, qu'on exploite pour cobalt; enfin diverses mines d'étain qui contiennent de la pyrite arsénicale.

Pendant le grillage de ces diverses mines, les métaux combinés avec l'arsenic passent à l'état d'oxide, l'arsenic lui-même se transforme en acide arsénieux, et comme les arsénites qui pourraient se produire sont décomposables par la chaleur, cet acide se volatilise. Cette méthode est la plus simple que l'on connaisse pour dégager l'arsenic des minerais qui en contiennent: d'où l'on voit que tout l'arsenic extrait du sein de la terre est d'abord transformé en acide arsénieux, qui sert ensuite à préparer tous les autres produits arsénicaux comme on le verra plus loin. (576).

ACIDE ARSÉNIQUE.

558. *Propriétés.* Les sels formés par cet acide étaient connus depuis longtemps, lorsque Schéele parvint à se procurer l'acide arsénique pur. Cet acide est solide, blanc, plus pesant que l'eau, incristallisable, plus vénéneux que l'acide arsénieux, décomposable par une chaleur rouge en oxigène et acide arsénieux. Il est très-soluble dans l'eau; aussi sa saveur est-elle très-aigre, âcre et même caustique. Son affinité pour ce liquide est assez grande pour qu'il soit déliquescent. Toutefois il ne constitue pas un hydrate indécomposable

comme beaucoup d'autres acides, et il perd toute son eau à une température au dessous du rouge.

359. *Préparation.* Elle est facile : on introduit dans une cornue en verre une partie d'acide arsénieux pulvérisé, deux parties d'acide hydrochlorique et quatre parties d'acide nitrique du commerce. On distille à une douce chaleur, en condensant, au moyen d'un récipient, les vapeurs de l'acide non employé, et dirigeant les gaz produits dans la cheminée au moyen d'un tube. L'acide nitrique cède une portion de son oxigène à l'acide arsénieux, et passe à l'état de deutoxide d'azote qui se dégage. L'acide hydrochlorique rend l'acide arsénieux plus soluble, et son emploi n'a pas d'autre objet, car on peut transformer l'acide arsénieux en acide arsénique au moyen de l'acide nitrique seul ; mais alors la dissolution s'en opère si lentement, que pendant les premiers moments de l'opération l'acide arsénieux déposé occasionne des soubresauts continuels dans l'appareil.

Lorsque la distillation est parvenue au point où la liqueur, restée dans la cornue, présente une consistance sirupeuse, on la transvase dans une capsule de porcelaine, et on achève l'évaporation à un feu doux. Bientôt il arrive un point où l'acide arsénique se prend, tout à coup, en masse opaque, d'un blanc très-pur. Il faut l'enfermer encore chaud dans des flacons à l'émeri, si l'on veut le conserver sec.

360. *Composition* L'acide arsénique est formé de :

2 at. arsenic	— 940.77	ou bien	65,30
5 at. oxigène.	— 500,00		34,70
1 at. acide arséniq.	— 1440,77		100,00

Il correspond, comme on voit, à l'acide phosphorique et à l'acide nitrique.

FLUORURE D'ARSENIC.

361. *Composition.* Le fluorure d'arsenic est formé de :

1 at. arsenic	— 470.38	ou bien	57.29
3 at. fluor.	— 350.70		42.71
2 at. fluorure	— 821,08		100,00

362. *Propriétés.* Le fluorure d'arsenic est liquide, volatil, sans couleur, plus pesant que l'eau, très-vénéneux ; car il produit sur les animaux à la fois les effets de l'acide hydrofluorique concentré et ceux de l'acide arsénieux très-divisé. La moindre goutte cause une brûlure profonde, et fait naître sur la peau des cloches épaisses remplies d'un pus visqueux. Ces brûlures sont longues et difficiles à guérir.

L'eau décompose le fluorure d'arsenic ; elle le transforme en acide arsénieux et en acide hydrofluorique ; aussi ce corps répand-il à l'air des vapeurs blanches, dues à son action sur l'eau hygrométrique qu'il renferme. Par la même raison encore, ce corps, qui par lui-même agit peu ou point sur le verre, ne tarde pourtant pas à l'attaquer même dans des vases fermés. La moindre trace d'humidité suffit pour déterminer la pro-

duction d'un peu d'acide hydrofluorique, qui, réagissant sur la silice du verre, forme de l'eau et du fluorure de silicium. Comme ce dernier corps est gazeux, il peut donner lieu à quelques accidents. En effet, si le fluorure d'arsenic est contenu dans des vases fermés, il en détermine la fracture avec explosion au bout de quelque temps, et il ne serait pas sans danger de les déboucher quand il y a un peu de fluorure de silicium formé. D'un autre côté, on ne peut pas garder le fluorure d'arsenic dans des vases ouverts ou mal bouchés, à cause de l'action que l'eau contenue dans l'air exerce sur lui. On ne doit donc jamais conserver cette matière; il faut la préparer à mesure qu'on veut s'en servir.

363. *Préparation.* Elle est très-simple. On prend quatre parties d'acide arsénieux et cinq de fluorure de calcium bien pulvérisés. On les mêle avec soin, on les introduit dans une cornue, et on ajoute au mélange huit ou dix fois son poids d'acide sulfurique très-concentré. On délaye bien et on chauffe doucement. Le fluorure d'arsenic se dégage, mêlé de fluorure de silicium gazeux. Le premier se condense tout entier, si l'on adapte à la cornue un tube en U, dont la courbure est entourée d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Le fluorure de silicium traverse au contraire le tube sans se condenser, et va se perdre dans la cheminée. Voici l'expression exacte de la réaction :

Produits employés.		*Produits obtenus.*	
1 at. acide arsénieux	= 1240,77	4 at. fluorure d'arsenic	= 1642,16
3 at. fluoru. de calc.	= 1469,49	3 at. sulfate de chaux	= 2571,58
3 at. acide sulfurique	= 1505.48		4213,74
	4215,74		

Il se forme donc du sulfate de chaux et du fluorure d'arsenic. La proportion considérable d'acide sulfurique indiquée plus haut a pour objet de préserver le fluorure de la décomposition que lui ferait éprouver l'eau abandonnée par l'acide sulfurique qui s'est uni à la chaux. Cette eau est absorbée par l'acide excédant.

CHLORURE D'ARSENIC.

364. *Propriétés.* Il est liquide comme le fluorure, comme lui aussi il est plus pesant que l'eau, incolore, très-vénéneux, fumant à l'air, et il se transforme au contact de l'eau en acide arsénieux et acide hydrochlorique; il bout à 132° c. La densité de sa vapeur est égale à 6,300. Il se conserve très-bien dans des flacons de verre, en quoi il diffère du fluorure d'arsenic, comme on pouvait s'y attendre.

365. *Préparation.* Elle peut s'exécuter par trois procédés différents, également commodes et sûrs dans leur emploi. Le premier consiste à faire arriver du chlore sec dans une allonge courbe contenant de l'arsenic métallique pulvérisé, et dont l'extrémité plonge dans une éprouvette entourée de glace. On chauffe légèrement l'arsenic au moyen d'une lampe à alcool. Le chlorure coule goutte à goutte, et

on en obtient ainsi de grandes quantités. Pour l'avoir pur, il suffit de le distiller sur de l'arsenic pulvérisé. Ce métal détruirait le perchlorure d'arsenic s'il s'en était formé.

L'action du chlore sur l'arsenic est si vive que ce métal prend feu quand on le projette dans le chlore. Ici on est obligé de chauffer, non pour faciliter la réaction, mais pour volatiliser le chlorure produit.

Comme on pourrait craindre que l'arsenic employé ne fût souillé de quelques métaux étrangers, il est plus commode peut-être de décomposer l'acide arsénieux par l'acide hydrochlorique naissant. Cette opération est facile. On place dans une cornue tubulée 30 ou 40 grammes d'acide arsénieux avec 300 ou 400 gram. d'acide sulfurique concentré. On élève la température du mélange jusqu'à 80 ou 100° c., puis on projette, par la tubulure, des fragments de sel marin fondu. En continuant à chauffer et en ajoutant successivement du sel marin, on obtient du protochlorure d'arsenic qui coule goutte à goutte du bec de la cornue, et que l'on peut recueillir dans un vase refroidi. Il se dégage peu ou point d'acide hydrochlorique; mais vers la fin de l'opération, il passe souvent de l'hydrate de chlorure d'arsenic, sans doute parce qu'alors l'acide sulfurique se trouve affaibli. On le reconnaît à ce que le liquide obtenu se partage en deux couches. Le chlorure pur occupe le fond du vase, le chlorure hydraté se trouve à la surface. Ce dernier est liquide, transparent, blanc, mais plus visqueux que le chlorure pur. Pour détruire l'hydrate, il faut distiller le produit avec un excès d'acide sulfurique concentré.

Le troisième procédé, le plus ancien de tous, consiste à distiller un mélange de bichlorure de mercure ou *sublimé corrosif* et d'arsenic métallique. Il se forme du chlorure d'arsenic, et le mercure est mis à nu. Ce procédé est trop coûteux pour être suivi maintenant.

366. *Composition.* Elle est analogue à celle du fluorure et consiste en :

1 at. arsenic =	470.58	ou bien	41.46
3 at. chlore =	665.96		58 54
	1134,54		100,00

On ne connaît pas le chlorure qui correspondrait à l'acide arsénique. Cependant il se forme quelquefois des cristaux blancs quand on fait passer du chlore en excès sur l'arsenic. Ces cristaux pourraient bien constituer le perchlorure.

BRÔMURE D'ARSENIC.

367. Le brôme se combine directement avec l'arsenic. Le brômure d'arsenic traité par l'eau se transforme en acide hydrobrômique et en un composé nacré, qui renferme du brômure d'arsenic et de l'acide arsénieux. Il est formé de :

1 at. arsenic	= 470,58	ou bien	25,16
3 at. brôme	= 1399,20		74.84
2 at. brômure d'arsen.	= 1869,58		100,00

IODURE D'ARSENIC.

368. L'iodure d'arsenic s'obtient aisément en mélangeant une partie d'arsenic en poudre et trois ou quatre parties d'iode. On introduit le mélange dans un matras, on chauffe légèrement ; ces deux corps se combinent, et l'iodure formé entre en fusion. On laisse refroidir le matras, on le casse, puis on introduit la matière dans une petite cornue et on distille. L'iodure d'arsenic se volatilise, et l'excès d'arsenic reste dans la cornue. Ainsi préparé, l'iodure d'arsenic correspond à l'acide arsénieux. Il est formé de :

1 at. arsenic	= 470,38	ou bien	16,67
3 at. iode	= 2350,05		83,33
	2820,43		100,00

L'iodure d'arsenic est solide, d'un rouge pourpre foncé, fusible, volatil, plus pesant que l'eau ; il est décomposé par ce liquide. Il devrait se former de l'acide arsénieux et de l'acide hydriodique, ou bien de l'acide hydriodique et une combinaison d'acide arsénieux et d'iodure d'arsenic. Il n'en est pas ainsi à ce qu'il paraît. Il se forme bien de l'acide hydriodique et de l'acide arsénieux, mais il se produit en outre une matière nacrée qui se dépose par l'évaporation et le refroidissement du liquide, et qui paraît être un sous-iodure d'arsenic. Ce produit est blanc, cristallise en écailles brillantes et se décompose par la chaleur en arsenic et iodure d'arsenic. Ce phénomène accidentel peut tenir à la présence d'un excès d'arsenic dans l'iodure préparé comme nous l'avons indiqué plus haut. Peut-être n'aurait-il pas lieu dans un iodure avec excès d'iode, ou dans un iodure à proportions fixes. Voyez les observations de MM. Plisson, Sérullas et Hottot sur cette matière (*Journal de Pharmacie*, janvier et mars (1828).

SULFURES D'ARSENIC.

369. Il existe au moins trois sulfures d'arsenic. Le plus sulfuré correspond à l'acide arsenique, le second à l'acide arsénieux, le troisième contient encore moins de soufre et correspond à un oxide inconnu, intermédiaire entre l'oxide noir et l'acide arsénieux. M. Berzélius en a même décrit un quatrième moins sulfuré encore, mais dont la composition peut sembler plus équivoque que celle des trois précédents. Les sulfures d'arsenic ont déjà des usages remarquables comme matières colorantes, ils sont destinés à jouer un rôle important dans les arts, en raison de leur bas prix et de la multitude de combinaisons colorées qu'ils peuvent produire. Les trois premiers sulfures indiqués plus haut jouent en effet le rôle d'acide puissant, et forment des sels colorés en s'unissant à d'autres sulfures ou même à des oxides métalliques, ainsi que l'a montré M. Berzélius. M. Houtou Labillardière a fait l'application de ces composés à l'impression des toiles.

370. *Sulfure d'arsenique. — Persulfure d'arsenic.* Il est solide,

coloré en jaune citron quand il est préparé par précipitation, insoluble dans l'eau. Chauffé il fond d'abord, puis se volatilise sans décomposition. Pendant sa fusion il prend l'aspect d'une masse visqueuse brun foncé, qui devient rouge-jaunâtre pâle après le refroidissement. Il ne rougit pas le tournesol à froid, mais il le rougit d'une manière permanente à la température de l'ébullition de l'eau. L'alcool bouillant lui fait éprouver une décomposition partielle, le transforme en un sulfure inférieur et se charge de soufre. Il se dissout à froid et mieux à chaud dans les solutions alcalines et dans les solutions de sulfures alcalins; il chasse l'acide hydrosulfurique des hydrosulfates de sulfures, il chasse même l'acide carbonique des carbonates et des bicarbonates. Dans tous ces cas, au moyen de réactions plus ou moins compliquées, il se forme des combinaisons du sulfure d'arsenic avec le sulfure alcalin préexistant ou produit aux dépens d'une portion du sulfure d'arsenic dont le métal est passé à l'état d'acide arsénieux.

On l'obtient en dirigeant un courant d'acide hydrosulfurique dans une dissolution d'acide arsénique, ou mieux en mêlant un arséniate alcalin en dissolution avec du sulfure de potassium ou de sodium, également dissous, et versant un excès d'acide hydrochlorique dans le mélange. Le persulfure d'arsenic se précipite en flocons jaunes très-lentement dans le premier cas, mais plus vite dans le second. On jette sur un filtre et on lave.

D'après les procédés employés pour sa préparation on voit qu'il consiste en :

2 at. arsenic	= 940,77	ou bien	48,08
5 at. soufre	= 1005,80		51,92
1 at. persulfure d'arsen.	= 1946,57		100,00

371. *Sulfure arsénieux. — Sesqui-sulfure d'arsenic. — Orpiment.* Il ressemble au précédent presque sous tous les rapports. Comme lui il est jaune, mais d'une couleur moins claire. Il est fusible, volatil; il agit sur les bases et les sulfures alcalins comme le précédent. Sa densité est de 3,45. On le rencontre dans la nature tantôt en masse composée de lames demi-transparentes et flexibles, tantôt en cristaux prismatiques. Lorsque sa texture est lamelleuse, la surface des lames offre des reflets d'un beau jaune doré. Ces lames se séparent aisément les unes des autres. Tel est l'orpiment qu'on trouve en Perse. Plus souvent on le rencontre en masses amorphes, compactes et sans éclat. Tel est l'orpiment de la Chine. Dans tous les cas il est mêlé d'un peu de réalgar, qui lui donne un ton vif que ne possède pas le sulfure artificiel.

Il correspond à l'acide arsénieux Il est donc formé de :

2 at. arsenic	= 940,77	ou bien	60,92
3 at. soufre	= 603,48		39,08
1 at. sulfure arsénieux	= 1544,25		100,00

372. Ce sulfure se produit aisément : 1° en faisant passer de l'acide

hydrosulfurique dans les dissolutions d'acide arsénieux; 2° en traitant par l'acide hydrochlorique un mélange de sulfure de potassium et d'arsenite de potasse; 3° en distillant un mélange de soufre et d'arsenic en proportions convenables; 4° en distillant de même un mélange de soufre et d'acide arsénieux Dans ce dernier cas il se dégage du gaz acide sulfureux, en même temps qu'il se sublime du sulfure d'arsenic mêlé d'acide arsénieux qui a échappé à la réaction.

Les marchands de couleur tirent l'orpiment de la Perse ou de la Chine. Ils le désignent sous le nom d'*orpin doré*, et préfèrent celui qui vient de Perse à l'autre. L'orpiment se rencontre aussi en Hongrie, en Transylvanie, en Georgie, en Natolie et dans une grande partie de l'Orient, où il est employé comme dépilatoire.

L'orpiment factice, préparé par sublimation, n'est pas assez beau pour qu'on l'emploie comme couleur. Il renferme, d'ailleurs, toujours de l'acide arsénieux en grande quantité, ce qui en rendrait le maniement dangereux. Il n'est en usage qu'en teinture, où l'on s'en sert pour dissoudre l'indigo dans les cuves à froid. D'après M. Guibourt, sa densité est de 3,648 à 3,604.

373. *Sulfure d'arsenic*, *Réalgar*. Il est formé de :

1 at. arsenic	= 470,38	ou bien	70,04
1 at. soufre	= 201,16		29,96
	671,54		100,00

Il ressemble aux précédents par sa fusibilité, sa volatilité et la réaction des bases ou des sulfures alcalins. Il en diffère par sa couleur qui est rouge ou rouge orangée. Sa densité est égale à 3,525. Il s'obtient en distillant l'arsenic avec des proportions convenables de soufre, ou bien un mélange d'orpiment et de soufre, ou bien encore un mélange d'acide arsénieux de charbon et de soufre aussi en proportions convenables. Le réalgar artificiel contient aussi de l'acide arsénieux mélangé, mais bien moins que l'orpiment. Sa densité n'est que de 3,243 d'après M. Guibourt.

Ce sulfure se rencontre aussi dans la nature. On le trouve dans les terrains primitifs, dans les mêmes gîtes que l'arsenic métallique ; on l'observe aussi dans presque tous les volcans. Il est presque toujours accompagné d'orpiment.

En Chine on en fait des pagodes et des vases purgatifs, dont on se sert en y faisant infuser des acides végétaux que l'on boit ensuite. C'est pourtant un poison, de même que toutes les autres préparations d'arsenic. Pulvérisé, il fournit une belle couleur rouge orangée qu'on emploie en peinture.

374. *Sous-sulfure d'arsenic*. Quand on traite le réalgar par des dissolutions concentrées de potasse, il se produit du sulfure de potassium, de l'arsenite de potasse, et en même temps le réalgar restant se partage en orpiment, qui se combine avec le sulfure de potassium et en sous-sulfure qui se précipite. Un effet du même genre se produit

quand on traite l'orpiment de la même manière. Il se forme alors du persulfure d'arsenic et le même sous-sulfure. Ce sulfure est en poudre brune. Chauffé il se décompose en arsenic métallique et en un sulfure qui ne correspond à aucun de ceux qui sont connus. Il est insoluble dans l'eau et prend feu quelquefois à l'air. Il se transforme alors en acide arsénieux et en orpiment. Le sous-sulfure d'arsenic est formé de 96,56 arsenic et 3,44 soufre p. 100 ; ce qui correspond à 12 at. arsenic pour 1 at. de soufre. M. Berzélius présume que ce composé contient une partie de l'arsenic à l'état d'hydrure, mais il n'a pu y démontrer nettement la présence de l'hydrogène.

375. Les sulfures d'arsenic ont été l'objet de beaucoup de recherches, et néanmoins il règne encore quelque incertitude sur leur classification. Il est probable qu'il existe des sulfures composés que l'on confond souvent avec les sulfures simples que nous venons d'énumérer, faute d'en faire une analyse exacte. D'ailleurs il ne faut pas perdre de vue que les sulfures naturels sont peu vénéneux, et que les sulfures artificiels du commerce le sont beaucoup parce qu'ils renferment de l'acide arsénieux libre.

L'orpiment et le réalgar s'emploient en peinture. On ne doit toutefois jamais en faire usage à l'état de mélange avec le carbonate de plomb, car les couleurs ne tarderaient pas à noircir par suite de la formation d'un peu de sulfure de plomb, qui est d'un noir intense.

Tous les sulfures d'arsenic se reconnaissent aisément, en ce que chauffés au rouge avec le contact de l'air ils donnent l'odeur de l'acide sulfureux et l'odeur alliacée qui caractérise la vapeur d'acide arsénieux.

On les prépare en grand par des procédés simples que nous allons indiquer d'après M. Héron de Villefosse.

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ARSENIC.

376. Les produits commerciaux que l'on se propose d'obtenir dans les usines où l'on traite l'arsenic sont de plusieurs sortes ; on y distingue : 1° l'acide arsénieux vitreux, ou *arsenic blanc ;* 2° l'arsenic sulfuré jaune, ou *orpiment ;* 3° l'arsenic sulfuré rouge, ou *réalgar ;* 4° l'arsenic sublimé à l'état métallique, ou *arsenic noir.*

377. *Acide arsénieux.* Pour obtenir ce produit, on traite, soit la pyrite arsenicale provenant des mines de cette substance, soit l'acide arsénieux pulvérulent qui est recueilli dans les chambres de sublimation disposées au dessus des fourneaux employés dans les usines à étain et les usines à cobalt. Quand c'est la pyrite arsenicale qu'il s'agit de traiter, comme on le fait à Geyer en Saxe, et à Reichenstein en Silésie, on commence par griller cette substance dans un fourneau à réverbère, de manière à obtenir d'abord l'acide arsénieux sous forme pulvérulente. Celui-ci se sublime et vient se condenser dans des chambres placées au dessus du fourneau à la base de la cheminée. Elles

sont munies de briques mobiles, qui permettent d'y pénétrer à volonté pour récolter l'acide arsénieux, de temps en temps. Par ce premier traitement on se procure un produit précisément semblable à celui qui se recueille dans le traitement de l'étain et celui du cobalt. (357) .

378. Comme l'acide arsénieux pulvérulent présente en cet état les plus grands dangers, on le convertit en acide arsénieux vitreux, afin d'en faciliter le transport. Pour cela, il suffit, quand la matière est exempte de soufre, de la soumettre à une nouvelle sublimation sans y rien ajouter; dans le cas contraire, on y ajoute de la potasse, après quoi on procède à la sublimation.

L'appareil employé à Reichenstein en Silésie est un fourneau à courant d'air dont la partie supérieure offre un plan horizontal situé au dessus d'un foyer qui reçoit le combustible. Le massif de cette construction fort simple présente extérieurement la forme d'un parallélipipède rectangle, long d'environ douze pieds, large de six, et haut de quatre au dessus du sol de l'atelier. Dans la partie supérieure du fourneau sont enfoncés deux bassins de fonte de fer, de telle manière que leurs fonds, convexes par dehors, sont exposés à l'action du feu. Chacune de ces bassines représente à peu près un cylindre de deux pieds de diamètre et de même hauteur; chacune d'elles porte à sa partie supérieure un collet ou rebord qui s'applique sur la surface supérieure du fourneau. C'est dans ces vases de fonte qu'est placé l'acide arsénieux pulvérulent. Au dessus de chaque bassine s'élève un chapiteau, soit de tôle, soit de fonte. Ce chapiteau, qui sert de récipient, présente la forme d'un cylindre haut de quatre pieds, du même diamètre que la bassine sur laquelle il s'ajuste; il se termine à sa partie supérieure par un cône d'un pied de hauteur, qui est surmonté d'un tuyau de tôle de quelques pouces de diamètre; enfin, ce tuyau se rend dans une chambre supérieure de condensation, de laquelle part un canal de dégagement, ouvert à son extrémité.

Dans chaque bassine on place trois quintaux et demi d'acide arsénieux pulvérulent, puis on ajoute le chapiteau par dessus en bouchant les joints avec un lut composé d'argile, de sang de bœuf et de poils. On chauffe le fourneau pendant douze heures, en conduisant le feu d'abord avec modération. Après ce temps, on laisse refroidir tout l'appareil jusqu'au lendemain; alors on enlève le chapiteau, on y trouve l'acide arsénieux vitreux qui s'y est sublimé. Pour faire sortir cette matière, il suffit de frapper légèrement sur le chapiteau; après quoi on emballe dans des barils les morceaux qui sont triés comme étant de bonne qualité, et l'on réserve pour une opération subséquente les morceaux impurs, ainsi que le résidu qui se trouve dans la bassine. Ordinairement le produit qu'on obtient de trois quintaux et demi d'acide arsénieux pulvérulent est d'environ trois quintaux d'acide arsénieux vitreux, dit *arsenic blanc*. Si le combustible

employé est de la houille, comme à Reichenstein en Silésie, pour chaque quintal d'acide arsénieux vitreux obtenu dans le récipient, on consomme à peu près 90 livres de houille.

379. *Sulfure d'arsenic jaune, Orpiment.* Pour préparer l'arsenic jaune, on emploie le même appareil dans l'usine déjà indiquée ; on opère de même, avec cette seule différence que, dans chaque bassine, on ajoute neuf livres ou davantage de soufre pur à trois quintaux et demi d'acide arsénieux pulvérulent, s'il contient déjà du soufre ; ou bien, si l'arsenic n'est pas sulfureux, on ajoute un demi-quintal de soufre brut. Cette quantité est de beaucoup trop faible ; il faudrait cinq fois autant de soufre pour transformer l'acide arsénieux en sulfure jaune et en acide sulfureux. Le sulfure jaune ainsi préparé doit contenir (372) une quantité d'acide arsénieux libre, égale aux moins aux deux tiers de son poids.

Dans quelques usines où l'on traite l'arsenic, on se contente d'employer, pour les opérations mentionnées ci dessus, des chapiteaux ouverts à leur partie supérieure, le reste de l'appareil étant tel que nous venons de le voir ; alors, quand les bassines de fonte sont chauffées au rouge, on jette successivement quelques livres d'acide arsénieux pulvérulent par l'orifice du chapiteau, que l'on bouche ensuite avec une tuile ; mais l'appareil décrit est plus propre à garantir les ouvriers des funestes vapeurs de l'arsenic ; ils en sont d'ailleurs préservés par le tirage actif des cheminées, et par le soin qu'ils ont de se tenir la bouche couverte d'un mouchoir.

380. Quelquefois on prépare le sulfure d'arsenic jaune dans un fourneau de *galère*, en employant des cornues de terre pour y distiller un mélange de pyrites arsenicales et de pyrites de fer ; alors on ajoute à des pyrites arsenicales qui ont été exposées longtemps à l'air libre, environ un dixième de leur poids en pyrite de fer pure, et l'on opère du reste, comme à l'égard du sulfure rouge d'arsenic.

Il est facile de concevoir que ces procédés sont susceptibles d'être modifiés de plusieurs manières, quant aux proportions des mélanges, d'après la nature des substances qu'on emploie et d'après la nature des produits qu'on veut obtenir. Les données qui servent de guide à cet égard doivent être déduites de la composition des deux sulfures d'arsenic et de celle des substances employées.

381. *Sulfure d'arsenic rouge, Réalgar.* Pour obtenir le sulfure rouge, on emploie un fourneau de *galère* (pl. 12, fig. 3 à 5), dans lequel sont disposés deux rangs de cornues de terre. Chacune de ces cornues est revêtue d'une chemise composée d'argile, de limaille de fer, de sang, de poil et d'alun ; chacune est lutée avec un récipient de terre placé hors du fourneau. Le récipient est pourvu de quelques petits orifices pour le dégagement des premiers gaz qui se forment pendant l'opération. Ces petits orifices ne tardent pas alors à être obstrués par l'arsenic sulfuré qui se sublime ; mais on les débouche quand cela est nécessaire, pour éviter une explosion. Les

cornues sont chargées jusqu'aux deux tiers de leur capacité, avec un mélange convenable, soit de pyrite arsenicale et de pyrite de fer, soit d'acide arsénieux pulvérulent et de soufre brut. Dans ce dernier cas, pour produire de l'acide sulfureux et du sulfure rouge, il faudrait trois parties d'acide arsénieux et deux de soufre.

Le feu, dirigé d'abord avec prudence, est ensuite soutenu pendant huit heures; après ce temps, on laisse refroidir l'appareil, et l'on retire des récipients le sulfure d'arsenic rouge mêlé de sulfure d'arsenic jaune; celui-ci est mis à part et employé de nouveau dans une autre opération semblable.

Le sulfure d'arsenic rouge ainsi obtenu est soumis à une fusion qui a pour objet de le purifier. Ce dangereux travail s'exécute sous une cheminée dont le tirage est actif. L'arsenic sulfuré rouge est fondu soit dans des chaudières fixes de fonte de fer, soit dans des cylindres mobiles de tôle, que l'on place presque verticalement. Dans les deux cas, après qu'on a débarrassé la matière fluide du laitier qui se forme dessus, on la verse promptement dans des moules de tôle, que l'on ferme aussitôt avec leurs couvercles, et qui restent en cet état jusqu'à ce qu'ils soient refroidis. Ce n'est qu'alors qu'on en retire le sulfure d'arsenic rouge en morceaux, que l'on enferme dans des barils destinés au commerce. Les résidus que contiennent les cornues, sont employés dans la fabrication du sulfate de fer.

582. *Arsenic métallique*. La sublimation de l'arsenic s'exécute dans le même appareil que celle du sulfure d'arsenic rouge. Pour obtenir ce métal, on place dans les cornues de l'acide arsénieux pulvérulent auquel on ajoute soit un peu de charbon en poudre, de limaille de fer et de chaux, soit de la pyrite arsenicale, pure et concassée; ce dernier procédé paraît être le plus avantageux. Dans le premier cas, le charbon s'empare de l'oxigène de l'acide arsénieux, et forme de l'oxide de carbone; le fer et la chaux s'emparent du soufre quand l'acide employé contient du sulfure d'arsenic, ce qui arrive souvent.

Dans le second cas, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'arsenic métallique; il reste pour résidu un mélange d'oxide et de protosulfure de fer.

Avant de luter chacune des cornues avec le récipient qui lui correspond, on place entre ces deux vases une feuille de tôle, simplement roulée en forme de cylindre, de sorte que ce petit tuyau entre d'un côté dans le col de la cornue, et de l'autre dans le col du récipient. Cela fait, on lute l'appareil, on le chauffe; en un mot, on opère comme il a été dit au sujet du sulfure d'arsenic rouge. Quand l'appareil est refroidi, on retire les petits tuyaux de tôle, on les déroule; ils contiennent l'arsenic sublimé à l'état métallique.

Cette substance présente des groupes de petits cristaux brillants, qui bientôt deviennent noirs à l'air. Dans le col de chaque récipient on recueille en outre un mélange d'arsenic et d'acide arsénieux, qui

est quelquefois versé dans le commerce en cet état, sous le nom de *pierre à mouches*; enfin, on obtient encore de l'intérieur des vaisseaux de l'arsenic noir et pulvérulent, qui est employé de nouveau dans une semblable opération. Quant au résidu qui reste dans les cornues, il est propre à la fabrication du sulfate de fer.

CHAPITRE XII.

Bore. — Acide borique. — Fluorure. — Chlorure et sulfure de bore.

383. On connaît sous le nom de *tinkal* ou de *borax*, un sel originairement extrait de quelques lacs de l'Inde, qui ont été pendant longtemps les seules sources d'approvisionnement, pour le commerce de cette matière. Ce sel fut longtemps l'objet de recherches inutiles ou du moins incertaines dans leurs résultats. Enfin on parvint à y découvrir la présence de la soude et plus tard celle d'un acide particulier qu'on nomma acide borique. Il y a quelques années MM. Thénard et Gay-Lussac décomposèrent l'acide borique lui-même, et firent voir qu'il était formé d'une substance particulière, jouissant de tous les caractères des corps simples et d'une certaine quantité d'oxigène.

Le corps simple découvert dans l'acide borique reçut le nom de bore. Il a été dans ces derniers temps l'objet des recherches de M. Berzélius, qui a fait connaître la composition exacte de la plupart des composés dont nous allons nous occuper.

Nous verrons, en étudiant l'acide borique, qu'il a été trouvé en quantités considérables dans quelques lacs d'Italie, et que cette abondance peut lui permettre d'entrer comme matière de fabrication, dans beaucoup d'industries.

BORE.

384. *Propriétés.* C'est un corps pulvérulent, d'un brun-verdâtre, plus pesant que l'eau, tout à fait, infusible et que le feu le plus violent ne peut volatiliser. Il est sans odeur, sans saveur; c'est un mauvais conducteur de l'électricité et du calorique. Il est insoluble dans l'eau, ainsi que dans la plupart des véhicules connus quand il a été calciné. Mais à l'état d'hydrate, il passe au travers des filtres s'il est délayé dans de l'eau pure, et ne se précipite bien qu'autant que l'eau employée renferme quelque sel en dissolution. Même à l'état d'hydrate, il ne se dissout pas dans l'alcool.

L'acide nitrique transforme le bore en acide borique; tous les hydracides sont sans action sur lui quand ils sont purs; mais l'acide nitrohydrochlorique le transforme en acide borique, et l'acide nitrohydrofluorique le fait passer à l'état de fluorure de bore.

Le bore chauffé avec le nitrate de potasse se transforme en borate de potasse. L'acide nitrique du nitrate lui cède une portion de son

oxigène en passant à l'état de deutoxide d'azote. L'action est si vive, qu'avec des proportions de matière même peu considérables, il se produit une explosion comparable à un coup de fusil.

Il décompose aussi l'hydrate de potasse et le carbonate de potasse avec déflagration. Dans le premier cas, l'eau est décomposée, il se dégage de l'hydrogène; dans le second, c'est l'acide carbonique qui cède une partie de son oxigène au bore et qui se transforme en oxide de carbone ; il se produit toujours du borate de potasse.

En comparant les propriétés du bore et celles du silicium, on voit que ces deux corps se ressemblent beaucoup, mais que le bore possède en général des affinités plus énergiques que le silicium.

585. *Préparation.* MM. Gay-Lussac et Thénard se procuraient le bore en décomposant l'acide borique fondu et pulvérisé au moyen du potassium. L'action a lieu à l'aide de la chaleur ; il se forme du borate de potasse, et la portion d'acide borique qui a cédé son oxigène au potassium pour le transformer en potasse se trouve ramenée à l'état de bore.

586. M. Berzélius préfère l'emploi du fluorure double de potassium et de bore. Lorsque ce sel est bien sec on le met en poudre ; on place un morceau de potassium dans un petit creuset de porcelaine et on l'entoure dans tous les sens du sel bien tassé. On chauffe le creuset à la lampe à l'alcool à double courant. La réduction s'opère tranquillement, et le potassium employé produit son effet complétement. La masse refroidie est délayée dans l'eau, le fluorure de potassium se dissout et le bore est mis à nu. On jette la liqueur sur un filtre et on lave le bore avec une dissolution d'hydrochlorate d'ammoniaque d'abord, puis avec de l'alcool, afin de se mettre à l'abri de l'action que l'eau pure exerce sur lui.

Dans cette expérience le fluorure de bore qui fait partie du sel double est décomposé par le potassium, le bore est mis à nu, et le fluorure de potassium qui en résulte s'ajoute à celui du sel employé.

ACIDE BORIQUE.

Le bore chauffé dans l'oxigène entre en ignition, absorbe ce gaz et passe à l'état d'acide borique, seul composé connu d'oxigène et de bore.

587. *Propriétés.* L'acide borique est incolore, fusible à la température rouge, en un verre parfaitement transparent et d'une liquidité presque comparable à celle de l'eau. Sa densité est égale à 1.830. Sa saveur est très-faible ainsi que son action sur le tournesol.

Cent parties d'eau à 10° ne peuvent dissoudre au plus que 3 parties d'acide borique ; mais à 100° elles en dissolvent 8 parties. Par le refroidissement l'acide borique se dépose en petits cristaux prismatiques. En soumettant la dissolution à l'évaporation, l'eau s'en dégage et l'acide borique se sépare sous forme de paillettes cristallines.

Dans l'un et l'autre cas l'acide séparé de l'eau est à l'état d'hydrate. Il ne perd son eau qu'à une température rouge. A la température de 100° il n'en perd que la moitié.

L'acide borique pur a tant d'affinité pour l'eau, que lorsqu'on veut le conserver, même à l'état vitreux, il faut l'enfermer dans des vases hermétiquement fermés, pendant qu'il est encore chaud. Sans cette précaution, il ne tarderait pas à se ternir à sa surface par suite de l'absorption de la vapeur aqueuse contenue dans l'air.

588. *Composition*. L'acide borique est formé de :

2 at. bore	= 135,98	ou bien	31,19
3 at. oxigène	= 300,00		68,81
1 at. acide	= 435,98		100,00

L'acide borique hydraté, tel qu'on l'obtient après la dessiccation, à une température de 100° c., se compose de :

1 at. acide borique	= 435,98	ou bien	72,1
3 at. eau	= 168,72		27,9
1 at. acide hydraté	= 604,70		100,0

Les cristaux d'acide borique, formés dans les dissolutions aqueuses, sont à l'état d'acide bihydraté. Ils renferment :

1 at. acide borique	= 435,98	ou bien	56,38
6 at. eau	= 337,44		43,62
	773,42		100,00

On peut donc avoir l'acide borique à trois états qu'il faut éviter de confondre.

589. *Préparation*. On se procure ordinairement l'acide borique en décomposant le borate de soude en dissolution, au moyen de l'acide sulfurique ou hydrochlorique concentrés. On verse peu à peu l'un de ces acides dans la dissolution saturée à chaud de borate de soude, pendant qu'elle est encore chaude, et l'on en met jusqu'à ce que la liqueur rougisse le tournesol d'une manière permanente. Il se forme du sulfate de soude ou du chlorure de sodium solubles, et à mesure que la liqueur se refroidit il se dépose de larges écailles nacrées, très-blanches et très-brillantes. C'est l'acide borique. Mais en cet état il n'est pas pur. On a beau le jeter sur un filtre et le laver on ne peut lui enlever une certaine quantité de l'acide qui a servi à en opérer la précipitation, quel qu'il soit. Cet acide borique impur est connu en médecine, sous le nom de *sel sédatif de Homberg*.

Pour le purifier, il faut lui faire éprouver la fusion ignée. Mais si on a décomposé le borate de soude au moyen de l'acide sulfurique, on ne peut se servir ni de creusets d'argent ou de platine, ni de creusets terreux, en sorte que la purification est impraticable. Les creusets métalliques seraient attaqués, et bien que les acides sulfurique ou borique soient sans action sur le platine séparément, ensemble ils trouent promptement les creusets. Les creusets terreux sont aussi

rongés, mais ici c'est l'acide borique qui s'empare de l'alumine qu'ils contiennent. Il faut donc nécessairement décomposer le borate de soude par l'acide hydrochlorique, le laver convenablement jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de sel marin, puis le dessécher et le fondre dans un creuset de platine, qui dans ce cas ne court aucun risque, pourvu qu'on le mette à l'abri de l'influence du charbon.

Préparé de cette manière l'acide borique dissous dans l'eau cristallise en petits prismes et point en larges écailles. Il ne semble jouir de cette dernière propriété qu'autant qu'il contient un autre acide en combinaison.

390. *État naturel.* Pour les besoins des arts on ne se procure pas l'acide borique de cette manière; bien loin de là, on fait actuellement en France le borate de soude artificiellement en décomposant le carbonate de soude au moyen de l'acide borique. Cet acide se rencontre, en effet, en grande quantité en Toscane, où on l'exploite pour les besoins du commerce.

L'existence de l'acide borique dans la localité que nous venons de citer, se rattache à des phénomènes géologiques très-remarquables, sous tous les rapports. Il y fut découvert en 1776 par Hoefer et Mascagni, qui l'observèrent soit à l'état d'efflorescence, soit en dissolution dans les eaux qui imprégnent le sol.

On désigne sous le nom de *Lagoni* les localités où se trouve cet acide. Le terrain des lagonis est formé d'une matière boueuse, sans cesse agitée par une ébullition apparente, due à un dégagement continuel de vapeurs qui sortent du sein de la terre. Ce dégagement est comparable à celui que produit la vapeur comprimée au moment où elle s'échappe par les soupapes d'une machine à feu; mais ce bruit est bien plus fort, car il s'entend d'une demi-lieue. On a essayé plusieurs fois de boucher les issues de la vapeur pour faciliter quelques travaux nécessaires à l'exploitation, mais bien qu'on ait eu soin d'enfoncer de force des tonneaux remplis de pierres, dans les trous par lesquels se dégage la vapeur, ceux-ci ont été bientôt soulevés et lancés même à une grande hauteur au bout de quelques moments. Ce fait paraîtra d'autant plus singulier que les trous à vapeur sont assez larges et très-nombreux dans un espace de terrain assez circonscrit.

Les lagonis les plus riches en acide borique sont ceux de Cherchiajo, de Monte-Cerboli et de Castelnuovo. Les fumaroles, ou bouches à vapeur de Castelnuovo, sont situées au fond et vers le col d'une vallée étroite et profonde, et presque toutes rangées en ligne. Celles de Monte-Cerboli sont disposées dans une étendue de terrain de 200 mètres de long sur 100 mètres de large.

391. Les fumaroles sont rarement placées sur le penchant des collines; dans ce cas la vapeur se fait jour au travers des fentes des rochers et se disperse dans l'air. En approchant de ces fentes on entend dans l'intérieur un clapotement analogue à celui de l'eau qui bout

dans un vase, à orifice étroit. Le plus souvent les bouches à vapeur se trouvent au fond ou près du fond des vallées. L'eau condensée se répand alors sur le sol, le rend boueux et y dépose toutes les matières entraînées par la vapeur. Ordinairement dans ce cas les bouches s'ouvrent au fond d'une mare ou petit lac creusé artificiellement ou naturellement, et rempli d'eau boueuse et bouillante que les vapeurs sont forcées de traverser. Les vapeurs qui se dégagent par ces fentes sont loin d'être formées d'eau pure. Elles renferment de l'acide borique; l'odorat y reconnaît la présence de l'acide hydrosulfurique et celle du bitume. L'analyse y démontre l'existence des sulfates de fer, de chaux, de magnésie et d'ammoniaque; en outre, les parois des fissures d'où se dégagent les vapeurs, sont tapissées de soufre en cristaux.

592. Il est difficile, en considérant l'ensemble de ces phénomènes singuliers, de se défendre d'un rapprochement, qui peut-être mérite quelque attention. Supposons dans l'intérieur de la terre une masse de sulfure de bore, et admettons qu'elle soit de temps à autre en contact avec de l'eau, il se produira précisément de l'acide borique, de l'acide hydrosulfurique et beaucoup de chaleur (402). De là dégagement de vapeur d'eau, d'acide hydrosulfurique et même d'acide borique entraîné par les gaz. L'acide hydrosulfurique encore chaud rencontrant l'air, donnera naissance à de l'eau, à du soufre et à de l'acide sulfurique, qui produira à son tour des sulfates avec les substances terreuses qui composent le sol.

Ainsi, la nature des phénomènes, le bouleversement des couches du terrain, les produits dégagés et l'élévation de leur température placent les lagonis dans la même classe que les volcans; mais il y a cette grande différence que la température du foyer est trop basse, ou bien la nature des rochers trop réfractaire pour qu'il se produise des laves.

Le terrain dans lequel se font jour les vapeurs, est formé, d'après M. Alex. Brongniart, de psammite calcaire (macigno), de calcaire brun compacte, commun, avec des lits peu épais, et souvent interrompus de silex corné, de marne et d'argile schisteuse, ce qui suffit pour montrer que le foyer est placé au dessous des assises les plus basses du terrain de sédiment inférieur qui renferme le *calcaire alpin*.

593. L'exploitation de l'acide borique se fait d'une manière fort simple. Au moyen des petits cratères formés à l'issue des bouches à vapeur, l'eau se condense et se maintient bouillante en raison de la vapeur qui afflue continuellement. Le liquide boueux qui se rassemble là est pris de temps en temps : on le transporte dans des chaudières où on lui fait éprouver quelques lavages à l'eau bouillante. Ces lavages décantés sont soumis à une évaporation spontanée qui se fait aisément, puisqu'on n'a qu'à mettre à profit la chaleur propre du sol. On traite la vase de la même manière ; on extrait de ces matières 3 ou 4 p. 100 d'acide borique brut qu'on purifie en le faisant cristalliser de nouveau.

Cet acide renferme toujours des sels de fer et du sulfate de chaux. Ce dernier y est même quelquefois en quantité assez grande pour rendre opaque le verre obtenu par la fusion de l'acide borique naturel. On l'en débarrasse facilement par quelques cristallisations.

394. On pourrait au besoin, et peut-être plus aisément encore, exploiter l'acide borique observé par MM. Lucas et Maraschini, dans l'intérieur du cratère de Vulcano. Il y forme en effet des croûtes de deux à trois centimètres d'épaisseur, très-blanches, fibreuses ou écailleuses. L'acide est assez pur pour être livré immédiatement au commerce; on n'aurait qu'à le ramasser.

395. *Usages.* L'acide borique naturel fourni par les lagonis sert à préparer en grand le borax; on en fait usage dans quelques verreries avec succès, on en fait entrer dans la composition du strass; enfin, on peut l'employer en teinture pour remplacer dans certains cas la crême de tartre dont le prix est bien plus élevé. L'acide borique deviendra quelque jour une matière première fort utile dans la fabrication de l'émail des poteries communes; mais son prix est encore trop haut pour que cette application puisse se faire avec profit. Une exploitation mieux dirigée et calquée sur le travail des marais salans, amènerait l'acide borique à un prix bien au dessous de celui auquel on le livre au commerce aujourd'hui.

FLUORURE DE BORE, ACIDE FLUOBORIQUE.

396. *Propriétés.* Le fluorure de bore, découvert par MM. Gay-Lussac et Thénard, est un gaz sans couleur, d'une odeur très-piquante et même suffocante, très-acide, extrêmement soluble dans l'eau, d'une densité égale à 2,3124. Il éteint les corps en combustion; il n'est altéré ni par la chaleur ni par l'électricité Il résiste à l'action de presque tous les corps qu'on a essayé de mettre en rapport avec lui; il n'est décomposé que par le potassium et le sodium qui passent à l'état de fluorure en mettant le bore en liberté.

Son action sur l'eau est des plus vives; c'est le plus soluble de tous les gaz connus; aussi les éprouvettes les plus fortes pourraient-elles se briser si on les mettait en contact avec une grande quantité d'eau après les avoir remplies de ce gaz. On peut juger de l'action qu'il exerce sur l'eau, d'après les fumées épaisses qu'il répand dans l'air; c'est en effet le plus fumant de tous les gaz connus. On peut en juger encore d'après celle qu'il exerce sur les matières organiques; il noircit à l'instant le bois, le papier, en s'emparant de l'eau que ces matières renferment, et mettant leur carbone à nu.

397. Jusqu'ici nous avons seulement parlé de ce gaz comme s'il était simplement soluble dans l'eau; mais il présente réellement des phénomènes de décomposition nécessaires à connaître. Quand on fait arriver dans l'eau 100 ou 150 fois son volume de ce gaz, il se précipite de l'acide borique; l'eau est donc décomposée, et il se forme une quantité correspondante d'acide hydrofluorique; mais le fluorure de

bore n'est décomposé que partiellement ; une portion reste intacte et se combine avec l'acide hydrofluorique formé pour produire de l'hydrofluate de fluorure de bore. Ce composé est très-acide.

Mais si, au lieu de faire arriver une quantité limitée de gaz dans l'eau, on la sature, le précipité d'acide borique disparaît au lieu d'augmenter, comme on aurait dû s'y attendre. Il en arrive autant lorsqu'après avoir introduit une petite quantité de gaz dans l'eau, on évapore la dissolution. A un certain degré de concentration, l'acide borique déposé augmente en quantité, puis il disparaît entièrement ; la liqueur devient claire et peut être distillée sans résidu.

Le fluorure de bore peut donc constituer un hydrate permanent, puisqu'il peut être volatilisé ; mais cet hydrate est décomposable par l'addition d'une plus grande quantité d'eau.

Cet hydrate renferme une grande quantité de fluorure de bore, car l'eau peut dissoudre plus de 700 fois son volume de ce gaz. La dissolution est incolore, très-dense, très-fumante, de consistance huileuse.

Chauffée, elle perd environ le cinquième de fluorure de bore qu'elle contient, puis elle se volatilise sans altération. Dans ce dernier état elle ressemble à l'acide sulfurique ordinaire par ses propriétés générales.

L'hydrate fumant de fluorure de bore est formé de :

1 at. fluorure de bore	= 209,34 ou bien	65,05
1 at. eau	= 112,48	34,95
1 at. hydrate	= 321,82	100,00

398. *Composition*. Le fluorure de bore est formé de :

1 at. bore	= 67,99 ou bien	16,24
3 at. fluor	= 350,70	83,76
2 at. fluorure	= 418,69	100,00

399. *Préparation*. On se procure ordinairement le fluorure de bore par le procédé suivant. On prend une partie d'acide borique fondu et deux parties de fluorure de calcium ; on réduit ces deux matières en poudre, on les mélange bien, on les introduit dans une fiole et on y ajoute douze parties d'acide sulfurique bien concentré. On chauffe doucement la fiole et on recueille le gaz sur le mercure. On obtient de la sorte une grande quantité de fluorure de bore, mais ce gaz n'est jamais pur. Il contient du fluorure de silicium et de l'acide sulfurique en vapeur. Les produits de cette expérience sont du sulfate de chaux et du fluorure de bore. On indique ici un très-grand excès d'acide sulfurique ; si on en mettait moins, l'eau abandonnée par l'acide qui se combine avec la chaux, retiendrait le fluorure de bore tout entier. Il se dégagerait à peine de gaz.

Lorsqu'on veut se procurer la dissolution aqueuse de fluorure de bore on est obligé d'employer une méthode particulière. On fait

plonger le tube qui conduit le gaz dans une éprouvette bien sèche, on y verse du mercure jusqu'à ce que le tube plonge de quelques lignes, puis on verse par dessus, l'eau qu'on veut employer. De cette manière le gaz n'arrive au contact de l'eau, qu'après avoir traversé la couche de mercure, et on évite ainsi l'absorption que l'extrême solubilité du gaz ne manquerait pas d'occasionner. Il faut tenir l'éprouvette dans un bain d'eau froide, car le gaz en se dissolvant élèverait la température de l'eau au dessus de 100°. Ce qui rendrait la dissolution très-imparfaite.

Mais il vaut mieux, quand on veut se procurer le gaz pur, traiter dans un tube de fer, à la chaleur rouge, un mélange d'acide borique et de fluorure de calcium. Il se produit du borate de chaux et il se dégage du fluorure de bore.

Quand on désire, au contraire, le fluorure dissous, on l'obtient de suite en dissolvant de l'acide borique dans de l'acide hydrofluorique étendu d'eau.

Par ces deux procédés les produits obtenus sont purs.

CHLORURE DE BORE.

400. *Propriétés*. Il est gazeux, sans couleur, d'une odeur très-piquante, très-fumant à l'air, mais moins que le fluorure de bore; très-acide, très-soluble dans l'eau, d'une densité égale à 3,942 au moins, car le calcul donnerait 4,079, et l'expérience fut faite sur un gaz impur; il éteint les corps en combustion, et il n'est pas décomposé par la chaleur; enfin, il ne change pas d'état à — 20° sous la pression ordinaire.

Ce gaz ressemble comme on voit au fluorure de bore sous beaucoup de rapports; il en diffère surtout par son affinité pour l'eau qui est bien moindre. En effet, les fumées qu'il répand dans l'air sont bien moins épaisses; son action sur les matières organiques bien moins vive, car il ne les noircit nullement.

Il décompose pourtant l'eau, et peut-être plus complétement que le fluorure de bore. Il se dissout instantanément dans ce liquide, et dès que la quantité de gaz ajoutée est suffisante, il se précipite de l'acide borique. La dissolution évaporée laisse toujours un résidu d'acide borique, ce qui semble prouver que les phénomènes analysés relativement au fluorure de bore ne se reproduisent pas ici, ou que le chlorure ne constitue pas du moins un hydrate volatil. L'action paraît plus simple, et il se forme peut-être seulement de l'acide hydrochlorique et de l'acide borique.

Composition. Il est formé de :

1 at. bore	= 67,99	ou bien	9,29
3 at. chlore	= 663,96		90,71
2 at. chlor. de bore	= 731,95		100,00

c'est-à-dire d'un volume de vapeur de bore et de trois volumes de chlore condensés en deux.

401. *Préparation.* On peut se procurer le chlorure de bore par trois procédés différents. Le premier, employé par M. Berzélius, consiste à chauffer le bore dans le chlore pur et sec. Le bore prend feu promptement, et le chlorure de bore reçu sur le mercure est débarrassé de l'excès de chlore par ce métal. Le second, employé par M. Despretz, consiste à traiter le borure de fer par le chlore de la même manière. Il se forme du chlorure de fer qui est solide, et du chlorure de bore qu'on sépare aussi de l'excès de chlore au moyen du mercure. Ces expériences peuvent se faire dans des tubes de verre que l'on chauffe à la lampe. Le troisième procédé que j'ai employé moi-même exige une température plus élevée, et ne fournit jamais du gaz pur; il consiste à traiter au moyen du chlore un mélange d'acide borique bien sec et de charbon calciné, l'un et l'autre réduits en poudre. On introduit le mélange dans un tube en porcelaine, on y fait passer un courant de chlore sec, on porte le tube au rouge, et on recueille le gaz sur le mercure à la manière ordinaire. Il est nécessaire que le tube de porcelaine soit muni d'une allonge, à l'extrémité de laquelle est adapté le tube recourbé qui doit servir à recueillir le gaz. Celui-ci doit être choisi large; ces précautions ont pour but de prévenir l'engorgement du tube, qui aurait lieu par le dépôt d'une certaine quantité d'acide borique ou de chlorure d'aluminium. Le gaz ainsi recueilli renferme, quand l'expérience est bien conduite, deux volumes de chlorure de bore et trois volumes d'oxide de carbone; mais ordinairement, il s'y trouve en outre de l'acide hydrochlorique formé par l'eau des bouchons de liége adaptés aux tubes, et du chlore en excès. Le mercure absorbe bien ce dernier gaz; mais on ne sait pas séparer pour le moment l'acide hydrochlorique et l'oxide de carbone du chlorure de bore. Malgré ces inconvénients, ce procédé peut être utile en raison de la facilité de son exécution. La théorie en est évidente, le charbon s'empare de l'oxigène de l'acide borique, tandis que le bore se combine avec le chlore. Le charbon seul et le chlore seul ne pourraient ni l'un ni l'autre décomposer cet acide; mais, réunis, ils en opèrent comme on voit la destruction complète. Nous trouverons plus loin des exemples du même genre.

SULFURE DE BORE.

402. Le bore prend feu dans la vapeur de soufre lorsqu'il y est fortement chauffé. A une température de 3 ou 400$_0$ c. l'action n'a pas lieu. Le sulfure produit est une masse blanche, opaque. L'eau le transforme rapidement en acide hydrosulfurique et en acide borique. Le liquide devient toujours laiteux par suite de la précipitation d'un excès de soufre contenu dans le sulfure.

D'après M. Berzélius, à qui sont dues ces observations, le bore paraît capable de former plusieurs sulfures.

CHAPITRE XIII.

Silicium, hydrure de silicium, acide silicique ou silice, fluorure chlorure et sulfure de silicium.

403. Le silicium n'est connu que depuis ces dernières années; mais il n'en est pas de même de l'oxide ou plutôt de l'acide qu'il forme en se combinant avec l'oxigène. Ce composé constitue, dans un état de pureté presque parfaite, la plupart des caillous assez durs pour faire feu au briquet, que l'on rencontre si fréquemment à la surface du globe.

Les premières expériences, qui ont conduit à la découverte du silicium, furent faites par MM. Gay-Lussac et Thénard. Mais le résultat réel échappa tout à fait aux moyens de recherche dont ils pouvaient disposer alors.

Dans ces derniers temps M. Berzélius a repris ces recherches. Il est parvenu, non-seulement à isoler le silicium, mais il a trouvé même le moyen de se procurer cette substance en quantités assez grandes pour la soumettre à de nombreux essais, et faire l'analyse directe de ses principales combinaisons.

Nous placerons à la fin de cet article l'histoire de la silice. C'est le seul des composés dont nous allons nous occuper qui se rencontre dans la nature, et qui s'applique directement aux besoins des arts. C'est de la silice que l'on tire tous les produits formés par le silicium.

SILICIUM.

404. *Propriétés.* Le silicium se présente sous la forme d'une poudre d'un brun de noisette sombre, sans le moindre éclat métallique. Il n'est ni fusible ni volatil, il est plus pesant que l'eau ; il ne se dissout pas dans ce liquide, il ne le décompose pas non plus. La poussière du silicium adhère au papier et le tache profondément ; elle s'attache de même au verre des tubes où on l'enferme, quoiqu'ils soient bien secs : le silicium est très-mauvais conducteur de l'électricité.

Le silicium, qui n'a pu être séparé que dans ces derniers temps de l'oxigène auquel il est combiné dans le silice, a pourtant bien peu de tendance à se combiner avec ce gaz. On peut le chauffer au rouge, au contact de l'air, sans qu'il s'oxide : chauffé de même dans l'oxigène, il l'absorbe, mais si lentement et d'une manière si peu active, qu'on ne peut parvenir à le convertir en silice qu'avec beaucoup de peine; il ne s'oxide pas même, si, pendant qu'il est rouge de feu, on projette sur lui des fragments de chlorate de potasse. A une chaleur blanche, le nitrate de potasse l'oxide très-vivement; mais à des températures moins élevées l'effet est presque nul. *Avec le carbonate de potasse; à la chaleur rouge, et même au dessous, le silicium brûle très-facilement avec une vive inflammation.* La masse prend

une couleur noire en raison du carbone qui se dépose, si la proportion de carbonate est petite; ou bien elle reste blanche et il se dégage de l'oxide de carbone, si la proportion de carbonate est plus grande. Ce genre de réaction donne lieu à un phénomène paradoxal: si l'on chauffe le silicium avec du nitrate de potasse, l'effet est nul; mais si l'on ajoute un peu de carbonate de potasse, le silicium se transforme tout à coup en silice, le charbon décompose l'acide nitrique, et il se dégage de l'acide carbonique et du deutoxide d'azote. La réaction est si prompte qu'il y a détonation. Tous ces effets peuvent s'entendre, quelque singuliers qu'ils soient, en admettant que le silicium n'a par lui-même que peu de tendance à se combiner avec l'oxigène, et qu'il en acquiert au contraire beaucoup, sous l'influence des alcalis puissants comme la potasse et la soude.

On trouve une confirmation de cette idée dans l'action que l'hydrate de potasse ou de soude exerce sur lui. Bien au dessous de la température rouge, il se produit une vive incandescence accompagnée d'une détonation. L'eau de ces hydrates est décomposée; il se forme du silicate de potasse et il se dégage du gaz hydrogène.

Tous les acides purs sont sans action sur le silicium; ce corps n'est attaqué que par un mélange d'acide nitrique et hydrofluorique; il se forme du fluorure de silicium et de l'eau et il se dégage du deutoxide d'azote.

405. *Préparation.* Le potassium décompose la silice, mais la proportion de silicium mise à nu est si faible qu'on ne peut l'isoler.

Le fer décompose aussi le fluorure de silicium; mais il se produit du fluorure de fer et du siliciure de fer. Or, tous les siliciures métalliques auxquels on est obligé d'enlever le métal au moyen d'un acide, ne donnent pas de silicium. Sous cette influence, ce corps décompose l'eau et se transforme en silice.

On réussit très-bien, au contraire, au moyen du procédé indiqué par M. Berzélius, à qui l'on doit la découverte du silicium. Il prend du fluorure double de silicium et de potassium, réduit en poudre et bien desséché; il le met dans un tube de verre avec du potassium par couches alternatives, et disposées de manière à pouvoir chauffer toute la masse en même temps. On se sert à cet effet d'une lampe à alcool, et même avant la chaleur rouge le silicium est réduit avec un petit sifflement et une faible apparence de chaleur; il ne se dégage aucun gaz; il reste pour résidu du fluorure de potassium, du siliciure de potassium et l'excès du sel double employé.

La matière étant refroidie, on la délaie dans une grande masse d'eau; le fluorure de potassium ainsi que l'excès de sel double s'y dissolvent; le siliciure de potassium décompose l'eau, le potassium passe à l'état de potasse, la majeure partie de l'hydrogène se dégage; mais une petite portion se combine avec le silicium et se transforme en hydrure solide. On décante, on lave à froid tant que l'eau de lavage donne des signes d'alcaliuité; mais dès que cette réaction cesse, on

peut laver la matière avec de l'eau bouillante. Cette opération est fort longue. Les lavages doivent être continués jusqu'à ce que l'eau de lavage évaporée ne laisse plus la moindre tache dans le fond des capsules.

Il reste sur le filtre de l'hydrure de silicium mêlé d'un peu de silice. On dessèche le produit, on le place dans un creuset, on le tient ensuite à une température presque rouge, le creuset étant ouvert pendant quelque temps. L'hydrure se détruit en perdant son hydrogène. Si ce gaz prenait feu, le silicium risquerait de s'enflammer aussi; il faudrait en ce cas fermer le creuset et diminuer la température. Au bout de quelque temps, on élève la température peu à peu jusqu'au rouge, et on la maintient à ce degré pendant quelques instants.

Il reste dans le creuset un mélange de silicium et de silice; on arrose la matière refroidie avec de l'acide hydrofluorique faible et pur, on laisse digérer pendant quelques heures, on étend d'eau, on filtre et on lave; le silicium est alors pur, et jouit de toutes les propriétés énoncées.

406. *Etat naturel et usages.* Le silicium pur est sans usage, il ne s'est pas rencontré dans la nature. Combiné avec l'oxigène, il forme la silice, l'un des produits les plus abondants de la croûte du globe et en même temps l'un des corps les plus employés dans les arts. Le silicium joue un rôle important dans la fabrication du fer et dans celle de l'acier.

HYDRURE DE SILICIUM.

407. Nous avons fait mention de ce composé dans la préparation du silicium; il est peu connu, mais nous devons noter ici ses principaux caractères pour montrer à quel point il diffère du silicium, auquel il ressemble beaucoup en apparence.

L'hydrure de silicium diffère à peine par la couleur et les autres propriétés physiques du silicium lui-même; mais ses propriétés chimiques sont tout autres. Au dessous du rouge, il prend feu dans l'air, ou mieux dans l'oxigène, brûle avec vivacité en laissant un résidu gris formé de silice et d'un peu de silicium qui a échappé à la combustion. Il se dissout dans l'acide hydrofluorique en perdant son hydrogène, chassant celui de l'acide et passant à l'état de fluorure de silicium, propriété que le silicium ne possède pas; il se dissout également dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude, même à froid, avec dégagement d'hydrogène; l'eau est donc décomposée et il se forme du silicate de potasse.

Le soufre, qui est sans action sur le silicium, se combine au contraire très-bien avec l'hydrure; beaucoup de corps sont probablement dans le même cas.

On voit d'après cela comment il se fait que l'on ne peut extraire le silicium de ses combinaisons qu'avec difficulté, l'hydrure qui se

forme d'abord pouvant absorber l'oxigène sous des influences si variées.

FLUORURE DE SILICIUM. — ACIDE FLUORIQUE SILICÉ.

408. *Propriétés.* Il est gazeux, sans couleur, fumant à l'air, mais bien moins que le fluorure de bore ; son odeur est à la fois piquante et suffocante ; il est très-acide ; sa densité est égale à 3,600. Il éteint les corps en combustion. Il n'est pas décomposé par la chaleur.

L'action de l'eau sur ce gaz est très-remarquable. Il éprouve subitement une décomposition partielle, passe à l'état d'hydrofluate de fluorure de silicium qui se dissout dans l'eau, et de silice qui se dépose en gelée. L'eau peut décomposer ou dissoudre de cette manière jusqu'à 265 fois son volume de ce gaz. On peut séparer la silice par le filtre et se procurer ainsi l'hydrofluate de fluorure.

L'hydrofluate de fluorure de silicium est très-acide. Il retient toujours de la silice en dissolution, à moins qu'il ne soit très-concentré. On ne peut l'obtenir sans eau. Quand on essaie de le concentrer, il passe avec elle à la distillation. Il sature les bases et forme ainsi des fluorures doubles. Un excès de base le décompose pourtant et il se forme alors un fluorure simple et un dépôt de silice. Tout le silicium peut ainsi en être séparé.

409. *Composition.* Le fluorure de silicium est formé de

1 at. silicium	= 92.6	ou bien	28,34
2 at. fluor	= 233,8		71,66
1 at. fluor. de silicium	= 326,4		100,00

Voici les produits de son action sur l'eau :

Produits employés.		*Produits obtenus.*	
3 at. fluorure de silicium	= 979,20	1 at. silice	= 192,60
2 at. eau	= 112.48	2 at. hydrofluate de fluorure de silic.	= 899.08
	1091,68		1091,68

L'hydrofluate de fluorure de silicium est lui-même composé de :

2 at. acide hydrofluorique	= 125,14
1 at. fluorure de silicium	= 326.40
1 at. hydrofluate de fluorure	= 449.54

410. *Préparation.* Elle est fort simple. On mêle parties égales de fluorure de calcium et de sable siliceux pulvérisés. On place ce mélange dans une fiole, on verse par-dessus et tout à la fois assez d'acide sulfurique concentré pour en faire une pâte. On mêle bien avec une baguette de verre, puis on adapte à la fiole un tube recourbé pour recueillir le gaz. Celui-ci se dégage déjà à froid ; mais bientôt il est nécessaire de chauffer le vase, ce qu'il faut faire avec ménagement. On recueille le gaz sur le mercure. Il reste du sulfate de chaux dans la fiole.

Produits employés.		*Produits obtenus.*	
1 at. silice	=192.60	1 at. fluor. de silicium	= 326.40
1 at. fluorure de calcium	=489.83	1 at. sulfate de chaux	= 857,19
1 at. acide sulfurique	=501.16		1183.59
	1183.59		

Si au lieu de fluorure de silicium gazeux, on voulait se procurer l'hydrofluate de fluorure en dissolution, on ferait usage de l'appareil et de la méthode indiqués pour l'hydrofluate de fluorure de bore (399). Si l'on n'employait pas une couche de mercure pour garantir du contact immédiat de l'eau le tube qui conduit le gaz, le dépôt de la silice boucherait très-promptement ce tube et l'appareil ferait explosion.

On pourrait aussi traiter le sable siliceux en poudre fine par de l'acide hydrofluorique étendu d'eau. L'action a lieu à froid ; elle est terminée au bout de vingt quatre heures, et le produit est très-pur, ne contenant pas de silice en dissolution.

CHLORURE DE SILICIUM.

411. *Propriétés.* Le chlorure de silicium est liquide, sans couleur, transparent et semblable à l'éther sulfurique par sa fluidité. Il est plus pesant que l'eau et bout bien au dessous de 100° ; aussi s'évapore-t-il promptement à l'air libre. Il décompose l'eau en passant à l'état de silice et d'acide hydrochlorique ; d'où l'on peut conclure qu'il doit répandre dans l'air une fumée blanche et d'une odeur piquante, ce qu'il fait en effet. La densité de sa vapeur est égale à 5,939.

Ce composé est peu connu d'ailleurs, mais on peut prévoir la plupart de ses effets en le comparant au chlorure et au fluorure de bore, ou au fluorure de silicium avec lesquels il a le plus grand rapport.

Le potassium le décompose à l'aide de la chaleur, il se forme du chlorure et du siliciure de potassium. Il doit être facile d'extraire le silicium de ce composé par ce moyen.

Composition. D'après son action sur l'eau, il est évidemment formé de :

1 at. silicium	=	92,6 ou bien	17,3
2 at. chlore	=	442,6	82,7
1 at. chlorure de silicium	=	535,2	100,0

412. *Préparation.* M. Berzélius, qui l'a découvert, l'obtint en traitant le silicium, ou l'hydrure de silicium, au moyen du chlore sec, à l'aide de la chaleur. L'un et l'autre prennent feu dans ce gaz, et continuent à brûler jusqu'à ce qu'ils soient entièrement transformés en chlorures.

M. Oerstedt est parvenu à se procurer le chlorure de silicium par un procédé plus commode. Le chlore et le carbone pris séparément sont sans action sur la silice ; mais réunis, ils donnent naissance à du

chlorure de silicium et à de l'oxide de carbone, pourvu que la température soit rouge. On place donc un mélange de silice et de charbon calcinés, dans un tube en porcelaine auquel sont adaptés une allonge et un ballon tubulé entouré de glace. A la tubulure du ballon se trouve un tube droit destiné à perdre l'excès du chlore et l'oxide de carbone. On conduit du chlore sec dans le tube en porcelaine, on le chauffe au rouge, et l'expérience marche d'elle-même. Le chlorure de silicium se condense dans le ballon, l'oxide de carbone se perd par le tube.

Le chlorure de silicium ainsi préparé est toujours souillé d'une certaine quantité de chlore; on l'en débarrasse en l'introduisant dans une petite cornue avec un peu de mercure bien sec, agitant pendant quelques instants et distillant ensuite. Le chlore en excès est absorbé par ce métal, forme du protochlorure de mercure qui reste dans la cornue, tandis que le chlorure de silicium se dégage pur.

SULFURE DE SILICIUM.

413. Il est blanc, peu ou point volatil, d'apparence terreuse; il exhale l'odeur d'acide hydrosulfurique. Il n'est pas décomposé par la chaleur seule, mais il l'est avec le contact de l'air et se transforme alors en silice et en acide sulfureux.

L'eau le décompose et le transforme subitement en acide hydrosulfurique et en silice. Cette dernière se dissout dans l'eau, et s'y dissout même si bien, que la liqueur se prend en gelée par une légère évaporation, et que lorsqu'on essaie de l'évaporer à sec elle laisse la silice en une masse transparente et fendillée, comme de la gomme ou un vernis.

La composition de ce sulfure est évidente, d'après sa réaction sur l'eau. Il doit être formé de 1 at. silicium et 1 at. soufre.

Quant à sa préparation, elle est fort simple, puisqu'il suffit de chauffer au rouge l'hydrure de silicium dans la vapeur de soufre. Il est rare qu'on l'obtienne sans mélange de silicium non sulfuré. Le silicium n'est pas attaqué par le soufre, il faut nécessairement se servir d'hydrure.

ACIDE SILICIQUE, SILICE.

414. *Propriétés.* L'acide silicique est sans couleur et sans odeur; en masse il est transparent, en poudre il est d'une blancheur parfaite; il n'est ni fusible ni volatil, à moins qu'on le soumette à l'action du chalumeau à gaz hydrogène et oxigène, auquel cas il fond en un verre incolore. Il est tout à fait insoluble dans l'eau quand il a été chauffé au rouge, mais à l'état d'hydrate il s'y dissout légèrement; il a peu ou pas d'action sur les couleurs végétales; mais son action sur les bases ne permet pas de douter qu'il agisse comme acide : sa densité est égale à 2,652.

Peu de corps sont capables d'altérer la silice; il faut en général lui présenter à la fois un corps capable de s'unir à son oxigène, et un autre qui puisse en même temps se combiner au silicium. C'est ainsi qu'agissent le chlore et le carbone réunis (412) : il se produit de l'oxide de carbone et du chlorure de silicium; c'est ainsi que se comporte l'acide hydrofluorique : il se forme de l'eau et du fluorure de silicium (410); c'est ainsi que le potassium lui-même agit sur la silice, car il ne la décompose qu'en formant à la fois de l'oxide de potassium et du siliciure de potassium. Enfin, le fer, le platine, réunis au charbon, peuvent aussi décomposer la silice à une haute température; il se forme de l'oxide de carbone et des siliciures de fer et de platine.

415. *Préparation.* Elle est fondée sur la nature acide de la silice : en effet, on se procure du sable silicieux, on le mêle avec huit ou dix fois son poids de carbonate de soude, on place le mélange dans un creuset de terre ou de platine, et on le chauffe au rouge jusqu'à ce qu'il soit en fusion parfaite. La silice chasse l'acide carbonique, prend sa place, et forme un silicate de soude soluble dans l'eau qui reste mêlé à l'excès du carbonate. La masse étant refroidie, on la pulvérise, on la traite par l'eau bouillante qui la dissout, et on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique. Il se forme du chlorure de sodium soluble, l'acide carbonique du carbonate se dégage, et la silice se précipite au moins en partie; mais pour en perdre moins et s'opposer à sa dissolution par l'eau, il faut évaporer le produit à siccité. On humecte alors le résidu d'acide hydrochlorique concentré, et on l'abandonne à lui-même pendant quelques heures. Après ce temps, on ajoute de l'eau, on jette sur un filtre et on lave; la silice reste pure, très-blanche et très-légère.

L'addition de l'acide hydrochlorique a pour but de redissoudre quelques portions de peroxide de fer qui se sont séparées pendant l'évaporation de l'acide hydrochlorique employé d'abord. Celle-ci a pour objet de déshydrater la silice, afin de la rendre insoluble dans l'eau.

Composition. La silice est formée de :

1 at. silicium	= 92,6	ou bien	48,08
1 at. oxigène	= 100,0		51,92
1 at. silice	= 192,6		100,00

416. *Usages.* Ils sont à la fois importants et nombreux; la silice pure offre diverses pierres estimées dans l'art du bijoutier; elle sert à faire les pierres à fusil; elle entre sous forme de sable dans la composition des mortiers et dans celle de toutes les poteries; elle fait partie essentielle de la plupart des argiles, des chaux hydrauliques, de presque toutes les pierres dures qui se trouvent à la surface du globe, et contribue pour beaucoup à leur dureté; elle fait la base de tous les verres; aussi les anciens chimistes lui donnaient-ils le nom de *terre vitrifiable*; elle entre de même dans les émaux, le strass, etc. On en

tire un parti précieux dans l'exploitation des mines de fer et de cuivre, ainsi que dans beaucoup de travaux métallurgiques. A tous ces titres la silice exige donc un examen attentif.

417. *État naturel.* Les notions que nous venons de donner sur ce corps seraient incomplètes, si nous n'ajoutions ici quelques détails sur les diverses modifications sous lesquelles la silice se présente dans la nature et sur les usages immédiats qu'on en fait sous ces diverses formes. On pourrait ranger les principales variétés de silice naturelle en deux divisions, le *quartz* et le *silex*.

Le quartz comprendrait toutes les variétés de silice qui conservent leur transparence à une chaleur rouge, le silex toutes celles qui deviennent opaques, en perdant probablement un peu d'eau. Mais il est plus commode d'établir quelques divisions de plus dans ces sortes de produits naturels, et de les classer en six sous-espèces, savoir : le *quartz*, l'*agate*, le *silex pyromaque*, le *silex meulière*, l'*opale* et le *grès*. Cette distinction est nécessaire, soit qu'on ait en vue l'histoire chimique de la silice, soit qu'on la considère sous le rapport géologique, soit enfin qu'on en recherche seulement les applications utiles aux arts.

418. *Quartz* Le quartz comprend toutes les variétés de silice qui sont cristallisées ou cristallines, qui ont de la transparence et qui ne la perdent point par une chaleur rouge.

On n'a pu, jusqu'à présent, trouver aucun moyen propre à déterminer la cristallisation artificielle de la silice. La nature nous offre pourtant ce corps en cristaux généralement très-nets, et quelquefois d'un grand volume, dans une foule de localités. La forme la plus ordinaire de ces cristaux consiste en un prisme à six pans terminé par des pyramides à six faces. Leur densité est de 2,65 à 2,58. Ils sont formés en général de silice pure, mais on y rencontre quelquefois des traces d'alumine et quelquefois aussi des oxides colorants en très-petite proportion.

Le quartz fait feu au briquet; il est assez dur pour entamer le verre et même l'acier. Quant il est cristallisé et incolore on le désigne sous le nom de *cristal de roche*.

On trouve dans les montagnes de la Suisse, de la Savoie et de Madagascar, des cristaux de quartz d'une limpidité parfaite et d'un volume assez grand pour qu'on puisse en tirer parti dans beaucoup de circonstances. On taille ces cristaux pour en faire des objets d'ornement ou des instruments d'optique. On les emploie aussi pour faire des verres de lunettes ordinaires, qui ont l'avantage très-grand de ne pas s'entamer par le frottement, de telle sorte qu'après longues années de service, le poli des surfaces est aussi vif et aussi brillant que le premier jour. On sait que les verres ordinaires ont au contraire l'inconvénient de se dépolir assez vite dans leurs parties convexes par suite des frottements répétés qu'on leur fait éprouver, soit en les tirant de leur étui, soit en les y remettant.

Voici l'analyse d'un cristal de roche et d'un morceau de quartz non cristallisé, par Bucholz.

	Cristal de roche.	Quartz.
Silice	99,37	97,75
Alumine	0,63	0,50
Eau	0,00	1,00
Perte	0,00	0,75
	100,00	100,00

419. Lorsque le quartz est coloré et que la couleur en est pure, la bijouterie en tire parti, pour des montures dont le prix n'est jamais très-élevé. Le Brésil fournit au commerce une variété infinie de cristaux de quartz colorés de diverses nuances. On leur donne des noms qui rappellent les pierres fines auxquelles ils ressemblent. Ces quartz pouvant tous être imités par le *strass*, et leur éclat n'étant jamais bien grand, ils ont peu de valeur. Nous ne citerons ici que les variétés de couleur tranchée.

On trouve en Carinthie une variété de quartz d'un jaune clair, qui est connu dans le commerce sous les noms de *fausse topaze, topaze de Bohême, topaze occidentale.* Elle est colorée par du peroxide de fer.

On appelle *rubis de Bohême*, ou *de Silésie*, un quartz rose très-joli qui s'est rencontré à Rabenstein en Bavière, et qu'on a trouvé aussi en Finlande et près de Cork en Irlande. On attribue sa couleur à de l'oxide de manganèse. Mais il est douteux que cet oxide pût fournir cette sorte de nuance.

L'améthyste n'est aussi qu'une variété de quartz de couleur violette. Cette couleur est due à la présence d'un peu d'oxide de manganèse. Elle se trouve principalement dans les monts Ourals en Sibérie, et à Oberstein, où elle accompagne les agates. On rencontre fréquemment des géodes dont la croûte extérieure est en agate et dont la cavité est tapissée de cristaux d'améthyste. Cette variété de quartz est la seule qui atteigne une grande valeur, quand les morceaux sont d'une dimension forte et d'une belle nuance.

Voici une analyse de l'améthyste par Rose :

Silice	97,50
Alumine	0,25
Oxide de fer	0,50
Id. de manganèse	0,25
Perte	1,50
	100,00

Enfin on désigne sous le nom de *topaze enfumée*, ou de *quartz enfumé*, une variété très commune dont la couleur est d'un brun plus ou moins intense et dont la limpidité est d'ailleurs parfaite. La couleur paraît due à la présence d'une matière organique.

420. Le quartz présente encore beaucoup d'autres accidents qu'il est

nécessaire de noter : quelquefois ses cristaux sont noirs; quelquefois ils ont un aspect gras, une cassure onctueuse, comme s'ils étaient imbibés ou frottés d'huile. On en trouve de verts, de laiteux; on en rencontre aussi dont l'aspect présente divers accidents plus ou moins agréables, en raison des substances étrangères qui se trouvent renfermées dans les cristaux, ou des altérations de tissu qui ont fait naître des fissures ou des nébulosités.

Il n'est pas rare de trouver dans les grands cristaux de quartz des filaments dorés d'une longueur quelquefois très-grande. Ce sont presque toujours des cristaux d'oxide de titane en aiguilles qui semblent avoir été enfermés dans le cristal au moment de sa formation

Souvent aussi les cristaux de quartz présentent une infinité de petites bulles; elles sont presque toujours disposées sur le même plan et contiennent soit de l'eau, soit une substance huileuse, soit un gaz que M. Davy a reconnu pour de l'azote très-dilaté, comme s'il y eût été enfermé pendant que la matière se trouvait à une température fort élevée.

Enfin le quartz en cristaux renferme quelquefois une infinité de lames de mica. Cette variété prend dans le commerce le nom d'*aventurine*, nom générique d'ailleurs, qui s'applique à tous les cristaux qui présentent le même accident. Les jeux de lumière produits par la réflexion qui a lieu à la surface des lames de mica donnent à ces sortes de pierres un aspect très-agréable. On est parvenu à l'imiter parfaitement en partant du même principe, c'est-à-dire en renfermant de petits cristaux lamelleux dans une pâte transparente (voyez STRASS.)

421. Le quartz cristallisé s'offre sous des couleurs si variées, qu'on doit en conclure qu'il n'est pas rare dans la nature. En effet, la silice quartzeuse se trouve presque toujours comme élément essentiel dans toutes les roches de formation ancienne, où elle est mêlée avec le felspath, le mica, l'amphibole, etc. Le quartz se rencontre seul quelquefois; mais il est assez rare en grandes masses; il constitue presque toujours dans ce cas des filons dans les montagnes primitives. Ces filons sont souvent *stériles*; mais souvent aussi ils sont accompagnés de divers minerais métallifères.

422. *Agate*. Les pierres connues sous ce nom sont presque entièrement composées de silice, et ne renferment que des traces de substances étrangères qui leur donnent des couleurs vives, brillantes et très-variées, soit par le ton, soit par la disposition. La pâte des agates est extrêmement fine; leur cassure est cireuse, écailleuse ou vitreuse. Elles prennent un très-beau poli, elles blanchissent au feu et ne possèdent jamais une transparence parfaite comme celle du verre ou du quartz.

Leurs usages varient : tantôt elles sont réservées à la joaillerie, tantôt elles servent à faire des brunissoirs ou des mortiers, très-estimés à cause de leur dureté. On en fait aussi des cachets, des salières, des manches de couteau, des boutons, etc.

Les agates présentent ordinairement des couches concentriques très-variées par leurs inflexions, mais sensiblement parallèles entre elles. Ces couches ont des couleurs très-pures en général, et sont presque toujours nuancées d'une manière agréable. Quelquefois les agates renferment des accidents de tissu ou des corps étrangers qui occasionnent des mouchetures dans leur intérieur, on les appelle alors *agates tachées*. On désigne sous le nom d'*agates herborisées* ou *mousseuses* des pierres de ce genre dans l'intérieur desquelles on voit des dessins bruns, noirs, verts ou verdâtres qui ressemblent ou à des arbrisseaux ou à des filaments de conferves. La ressemblance est quelquefois telle, qu'on a souvent cru y reconnaître de véritables mousses ou de vraies conferves qui auraient été enveloppées dans la pâte de l'agate au moment de sa formation ; mais il paraît que c'est une erreur, et que la couleur verte est due à la présence de quelques oxides métalliques : quant à la forme des dessins, elle n'a rien d'extraordinaire et se retrouve dans beaucoup d'autres circonstances analogues.

Sous le rapport de la couleur, les agates présentent de grandes variations et se divisent dans le commerce en plusieurs sous-variétés désignées par des noms distincts. Elles sont rouges de sang (*cornaline*), orangées (*sardoine*), vert foncé taché de rouge (*héliotrope*), vert pomme (*chrysoprase*), blanc laiteux, quelquefois nuancé de diverses couleurs (*calcédoine*), blanc de lait presque opaque (*cacholong*). Le cacholong et la calcédoine sont formées de silice pure ; la chrysoprase est colorée par de l'oxide de nickel, l'héliotrope par du protoxide de fer, et la cornaline ainsi que la sardoine par du peroxide de fer.

423. Les cavités où se sont formées les agates n'ont pas toujours été remplies par la pâte. L'intérieur est souvent vide, et dans ce cas on y rencontre des cristaux de diverse nature implantés à la surface intérieure de l'agate. Ces boules creuses portent le nom de *géodes*; elles sont quelquefois remplies d'eau, et dans ce cas on les appelle agates *enhydres*, nom qu'il ne faut pas confondre avec *anhydres*, car la signification est précisément inverse. Le premier mot veut dire avec eau, et le second sans eau.

L'aspect et la texture des agates indiquent assez que la silice qui les forme a été originairement dans un état gélatineux, ainsi que l'a fait observer M. Alex. Brongniart. On se trouve confirmé dans cette opinion en observant que dans les agates considérées en place, les portions inférieures des couches sont plus larges, plus épaisses que les parties supérieures, comme si la matière primitivement demi-fluide eût obéi aux lois de la pesanteur.

Les naturalistes ont été disposés jusqu'à présent à admettre que cette silice en gelée avait pénétré dans les cavités qui renferment l'agate au moyen d'un petit canal supérieur ou latéral, vers lequel convergent toutes les couches, et que l'on parvient souvent à retrouver dans les échantillons ramassés avec soin ; mais ils n'ont pu se dissimuler les difficultés d'une telle hypothèse. Comment en effet la silice

très-blanche aurait-elle pu traverser, pour arriver là, des couches salies par tant de matières pulvérulentes? Comment serait-elle parvenue dans ces cavités sans laisser des traces de son passage dans les fissures de la roche? Comment, surtout, les cavités des agates elles-mêmes auraient-elles reçu les cristaux de diverses substances qui s'y rencontrent si souvent?

Ces difficultés, et beaucoup d'autres que nous omettons, nous semblent tout à fait levées, si l'on admet que la cavité qui renferme les agates était autrefois remplie par des masses d'un composé de silicium analogue au sulfure de silicium, par exemple. Pourvu que la cavité soit perméable à l'eau, on conçoit la transformation du sulfure en acide hydrosulfurique qui se dégage, et en silice qui reste sous forme de gelée, se durcit peu à peu et s'agatise. Soit que l'eau arrive par un petit trou latéral, ou qu'elle pénètre de tous côtés par des pores de la roche, pourvu qu'elle pénètre d'une manière intermittente, la formation des couches concentriques sera facile à concevoir. La coloration des zônes ne le fera pas moins, car l'eau, en arrivant, aurait entraîné les oxides répandus dans les couches avoisinantes. C'est ainsi, par exemple, que la chrysoprase qui est colorée en vert par de l'oxide de nickel, est toujours accompagnée d'une matière terreuse verte qui doit sa couleur au même oxide.

Quant aux cristaux qui accompagnent l'agate, ils peuvent être considérés comme antérieurs à sa formation et contemporains au sulfure de silicium, ou bien comme postérieurs à la réaction agatigène, suivant leur nature et les circonstances qu'ils présentent.

424. On trouve des agates dans beaucoup de lieux; mais l'industrie que le polissage de cette substance occasionne est fixée depuis longtemps à Oberstein. On rencontre en effet beaucoup d'agates tant dans les environs de cette ville que dans le canton de Graumbach et le département de la Moselle qui lui en fournissent depuis longtemps.

On donne aux agates des nuances artificielles en les faisant tremper dans de l'huile chaude d'abord, puis les essuyant bien et les plongeant dans de l'acide sulfurique concentré et chaud. La portion d'huile qui s'est imbibée dans la pierre, réagissant sur l'acide, se charbone et prend une teinte brune ou noire.

On a cherché à les colorer en vert, en violet, au moyen des dissolutions de cuivre et d'or; mais les nuances en sont faibles ou inégales. On pourrait se servir de procédés de double décomposition, imprégner l'agate d'un sel de fer, et la plonger dans le cyanure de potassium et de fer, pour obtenir la couleur bleue du bleu de Prusse, par exemple. On se procurerait de même une teinte violet foncé avec le chlorure d'argent, une cuivrée avec le cyanure de cuivre, etc.

En chauffant les cornalines avec précaution, on en rehausse la couleur: il faut faire cette opération dans un bain de sable, pour ne pas dépasser la température nécessaire. Il est probable qu'on détruit ainsi quelques portions d'hydrate de peroxide de fer qui est jaune, et qu'on

le fait passer à l'état de peroxide, qui est rouge ; mais il faut prendre garde d'atteindre la température à laquelle se volatiliserait aussi l'eau qui est combinée avec la silice.

On fait naître à la surface des cornalines une couche blanche, en les couvrant d'un enduit de carbonate de soude, et chauffant la pierre à la moufle. Il se forme un sursilicate de soude blanc-laiteux aussi dur que l'agate elle-même.

Voici l'analyse de quelques agates :

	Calcédoine.	Cornaline.	Chrysoprase.
Silice	99.0	94,00	96,16
Alumine	0.0	3,50	0,08
Chaux	0,0	0,00	0,85
Oxide de fer	0.0	0,75	0,08
Id. de nickel	0,0	0,00	1,00
Eau	1,0	1,75	1,85
	100,0	100,00	100.00

425. *Opale*. Les analyses citées plus bas montrent que l'opale est véritablement un hydrate de silice. La quantité d'eau paraît variable, mais elle est toujours fort grande comparativement avec celle qui se trouve dans toutes les autres variétés de silice.

Les opales présentent deux variétés sous le rapport de la finesse du grain, dont l'une se confond avec les agates et l'autre avec les silex proprement dits. Leur densité n'est pas constante ; elle varie de 2,0 à 2,5. La présence de l'eau dans les opales diminue beaucoup la dureté que ces pierres devraient naturellement avoir. Aussi, quoique composées essentiellement de silice, ne font-elles pas feu au briquet. Elles se brisent sous le choc. Leur éclat est résineux ou cireux. Elles blanchissent au feu et perdent leur transparence. On ne connaît pas l'opale cristallisée ; mais on conçoit qu'il pourra s'en découvrir. Il est probable que si on parvient à déterminer la cristallisation artificielle de la silice ; on produira réellement des cristaux d'opale.

La principale variété d'opale est celle que l'on appelle *noble*, *précieuse* ou plus improprement *orientale*. Elle se trouve surtout à Czerwenitza, dans la Haute-Hongrie. Elle est d'un blanc clair et bleuâtre, et présente les vives couleurs de l'iris quand on la regarde sous divers aspects. Elle doit cette propriété à de nombreuses fissures qui contribuent aussi à la rendre fragile.

On appelle *commune* l'opale qui ne produit pas d'iris.

On nomme *hydrophanes* quelques variétés d'opale qui acquièrent de la transparence lorsqu'on les plonge dans l'eau. Les hydrophanes sont assez avides d'eau pour happer à la langue.

Toutes ces variétés se trouvent dans les mêmes localités que la calcédoine, et semblent se transformer quelquefois en cette substance en perdant leur eau.

Voici l'analyse de quelques opales par Klaproth.

	Opale précieuse.	Opale comm.	Opale de feu.	Hydrophane.
Silice. . . .	90,0. . .	93,50. . .	92,00. .	93,12
Alumine. . .	—. . .	—. . .	—. .	1,63
Oxide de fer.	0,0. . .	1.00. . .	0,25. .	0,00
Eau. . . .	10,0. . .	5.50. . .	7,75. .	5,25
	100,0	100,00	100,00	100,00

426. Près de Ménilmontant on a trouvé une opale à pâte grossière, qui a été désignée sous le nom de *ménilite*. Elle diffère des opales proprement dites, en ce que sa cassure est plus terne et sa structure feuilletée. La ménilite est d'une couleur brune ; elle se trouve en rognons dans une argile qui est elle-même composée de silice et d'eau pour la plus grande partie.

Voici l'analyse de la ménilite par Klaproth.

Silice.	85,50
Alumine.	1,00
Oxide de fer. . . .	0,50
Chaux.	0,50
Eau et produits organ.	11,00
Perte. . . ; . .	1,50
	100,00

427. *Silex pyromaque*. Cette variété de silice est employée pour faire les pierres à feu. On en fait entrer dans la pâte de plusieurs espèces de poteries, après l'avoir réduite en poussière fine au moyen de moulins particulièrement destinés à cet usage.

Le silex se trouve en rognons irréguliers ou en bancs interrompus dans les couches horizontales des terrains de sédiment, et particulièrement dans la craie quelquefois aussi dans le carbonate de chaux compacte ; sa cassure est parfaitement conchoïde, tantôt lisse, tantôt terne ; son grain est bien moins fin que celui de l'agate ; sa couleur varie du noir-gris au blond pâle. En tranches minces il est transparent, mais toujours nébuleux ; sa densité est de 2,60 ; il blanchit par l'action du feu, devient alors opaque, cassant et très-friable.

Les silex sortant de la carrière sont presque toujours recouverts d'une croûte plus ou moins épaisse, blanchâtre, friable et pulvérulente : c'est de la silice désagrégée. Les surfaces mises à nu par la cassure éprouvent quelquefois un effet semblable au bout de quelque temps. Fraîchement extraits, ils sont imprégnés d'humidité qui se manifeste à la surface des cassures en gouttelettes ; mais au bout de peu de temps, l'action de l'air leur enlève toute l'eau qu'ils renferment, ou du moins il n'en reste plus que de très-petites quantités.

La masse du silex n'est pas toujours homogène, il s'y rencontre souvent des nœuds ou taches blanchâtres, parfois entièrement opaques. Ces accidents de texture nuisent tellement au travail des pierres à fusil, que de tels silex sont rejetés comme étant trop difficiles à tailler. Ces taches résultent d'ailleurs d'une différence de composition qui pourrait aussi exercer une influence fâcheuse dans la

pâte des poteries. Nous croyons, sous tous ces rapports, utile de rappeler les analyses suivantes faites par M. Vauquelin :

	Silex pyromaque parfait.	Portions blanchâtres.	Portions opaques.	Croûte extérieure.
Silice.	97	98	97	86,4
Carbonate de chaux. .	0	2	5	9,9
Alumine ou oxide de fer.	1	1	1	1,2
Eau.	2	0	0	2,5
	100	101	103	100,0

428. Dans le travail des pierres à fusil, on distingue les silex en *cailloux francs* et *cailloux grainchus*. Les premiers sont bons à tailler, les autres ne peuvent l'être ou ne le sont qu'avec perte de temps et de main d'œuvre.

Les cailloux francs ont une forme presque globulaire ; leur poids varie entre deux et vingt livres, leur pâte a un aspect gras, un peu luisant et un grain très-fin. La couleur peut varier, mais doit être uniforme dans tout le caillou. La cassure doit être lisse, égale, et légèrement convexe ou concave (conchoïde), c'est là le caractère essentiel. Les cailloux grainchus sont ceux qui sont restés trop longtemps à l'air, et qui ont perdu leur humidité naturelle sans laquelle on ne peut les tailler, ou bien ceux qui ont des taches blanches ou des cavités intérieures, ou enfin ceux dont la forme est trop irrégulière ; on les rejette comme inutiles. A ces détails empruntés à Dolomieu (*Ann. des mines* t. 6, p. 693), joignons ceux qu'il donne sur la taille des pierres à fusil.

Les outils employés à ce travail sont, 1° une petite masse en fer, du poids d'une à deux livres, avec un manche de sept à huit pouces (pl. 12, fig. 9) ; 2° un marteau à deux pointes, en bon acier bien trempé, du poids de dix à vingt onces, monté sur un manche de sept pouces de longueur (pl. 12, fig. 10) ; 3° un outil nommé *roulette*, en acier bien trempé, du poids de douze onces, avec un manche de six pouces (pl. 12, fig. 11) ; 4° un ciseau taillé en biseau des deux côtés comme un fermoir de menuisier ; il doit être long de huit pouces, large de deux, et fait d'acier non trempé. On l'implante dans un bloc de bois qui sert d'établi à l'ouvrier, on l'enfonce de deux ou trois pouces (pl. 12, fig. 12.)

Après avoir fait choix d'une bonne masse de silex pyromaque, on peut diviser toute l'opération en quatre temps.

Pour rompre le bloc, l'ouvrier assis à terre place le caillou sur sa cuisse gauche, et frappe dessus de petits coups avec la masse, pour le diviser en plus ou moins de parties, à raison de sa grosseur, et en avoir des morceaux d'une livre et demie à peu près, avec des surfaces larges, dont les cassures soient à peu près planes ; il tâche de ne pas fendiller ou éprouver le caillou par des coups trop secs ou trop forts.

La principale opération de l'art est celle de bien fendre le caillou,

c'est-à-dire de lui enlever des écailles de la longueur, grosseur et forme qui conviennent ensuite pour en faire des pierres à fusil : c'est celle qui demande le plus d'adresse et la main la plus sûre. La pierre n'a pas de sens particulier pour la cassure, et s'écaille également dans toutes les directions. L'ouvrier tient le morceau de caillou dans sa main gauche non soutenue; il frappe avec le marteau au bord des grandes faces produites par les premières ruptures, de manière à enlever l'écorce blanche de la pierre en petites écailles, et à mettre à découvert le silex ainsi qu'il est représenté fig. 13; et ensuite il continue à enlever d'autres écailles où le silex est pur. Ces écailles ont à peu près un pouce et demi de largeur, deux pouces et demi de longueur, et deux lignes d'épaisseur dans le milieu. Elles sont légèrement convexes en dessous, et elles laissent par conséquent dans le lieu qu'elles occupaient un espace légèrement concave, terminé longitudinalement par deux lignes un peu saillantes, à peu près droites (fig. 14.) Ces sortes d'arêtes, produites par la rupture des premières écailles, doivent se trouver ensuite vers le milieu des écailles enlevées subséquemment, et les seules écailles où elles se trouvent peuvent servir à faire des pierres à fusil.

On continue ainsi à fendre ou écailler la pierre en différents sens jusqu'à ce que toutes les défectuosités naturelles de la masse rendent impossibles les cassures que l'on exige, ou que le morceau se trouve réduit à un trop petit volume pour recevoir les petits coups qui forcent le silex à éclater.

On distingue dans la pierre à fusil cinq parties (fig. 15): 1° la mèche, partie qui se termine en biseau presque tranchant et qui doit frapper sur la batterie. La mèche doit être de deux ou trois lignes de largeur; plus large, elle serait trop fragile; plus courte, elle donnerait moins d'étincelles; 2° les flancs ou bords latéraux, qui sont toujours un peu irréguliers; 3° le talon, c'est la partie opposée à la mèche, il a toute l'épaisseur de la pierre ; 4° le dessous de la pierre qui est uni et un peu convexe ; 5° l'assis, qui est la petite face supérieure placée entre l'arête qui termine la mèche et le talon ; elle est légèrement concave. C'est sur lui qu'appuient les mâchoires du chien de la batterie, pour maintenir la pierre en place.

Pour faire la pierre on choisit des écailles qui aient une arête longitudinale. On détermine le côté qui doit faire la mèche, puis on la casse dans le sens des flancs et du talon, en appuyant la surface convexe de l'écaille sur le tranchant du ciseau et frappant doucement avec la roulette. La pierre se rompt alors exactement dans la ligne qui porte sur le ciseau. On s'y prend de la même manière pour redresser ou *raffiler* le tranchant de la pierre qui doit être en ligne droite.

L'opération de faire une pierre ne dure pas une minute.

Un bon ouvrier prépare mille écailles par jour. Il fait ensuite 500 pierres par jour; de sorte qu'en trois journées il peut terminer 1000 pierres à fusil.

Les écailles trop épaisses, ainsi que celles qui ont de la croûte sont vendues comme pierres à briquets.

Cette fabrication se fait en France dans les communes de Noyers, Saint-Aignan et Couffy, département de Loir-et-Cher, et dans celle de Lye, département de l'Indre. On en fabrique aussi dans les communes de Maysse (Ardèches), de Cerilly (Yonne) et de la Roche-Guyon (Seine-et-Oise), mais d'une manière moins active. L'invention des amorces fulminantes tend à détruire cette branche d'industrie, qui occupait plus de huit cents ouvriers, il y a quelques années.

Les pierres à fusil doivent être conservées dans des endroits humides ; autrement elles se dessèchent, et à l'user elles sont bien plus vite détériorées. Les pierres blondes sont moins dures que les brunes, mais comme elles le sont assez pour produire beaucoup d'étincelles on les préfère parce qu'elles usent moins la batterie.

La mouture du silex et son emploi dans les poteries seront décrits lorsque nous nous occuperons de cet objet.

429. *Silex meulière.* Il diffère entièrement du précédent, soit par son gisement, soit par sa structure. Il se trouve en couches continues, presque toujours horizontales, et dont la plus grande épaisseur paraît être de neuf à dix pieds ordinairement. Elles sont en général situées sur des hauteurs, elles reposent sur un lit d'argile et sont recouverts de sables ferrugineux ou de cailloux roulés.

Ce silex a la cassure droite. Il est opaque ; sa couleur varie, mais elle est terne. Il se montre toujours criblé d'une infinité de cavités irrégulières plus ou moins volumineuses. Lorsque ces cavités sont très-nombreuses et grandes, on emploie la pierre dans les constructions. Elle y est d'un fort bon usage. Lorsque les cavités sont plus rares et de petite dimension, on se sert de ce silex pour faire des meules. C'est de là qu'il tire son nom.

L'exploitation des meules se fait par un procédé simple. On découvre le banc de meulière, on cerne des cylindres du diamètre et de l'épaisseur convenables, puis on détache le disque qui doit former la meule. Pour cela on creuse tout autour du cylindre une rigole, dans laquelle on enfonce à coup de marteaux des coins de fer placés entre deux calcs de bois. La meule est dégrossie dans la carrière, puis transportée au dehors où on la termine. On a soin de pratiquer les tailles dans le sens horizontal, afin que les faces de la meule soient parallèles à celles du banc, et que la meule mise en place soit comme on dit, sur son *lit de carrière.* On appelle meules *d'étançon* celles qui ont été taillées dans le sens vertical, elles sont moins estimées.

On fait souvent des meules de plusieurs pièces, réunies par des cercles de fer. Il ne paraît pas qu'elles soient ni moins bonnes ni moins durables que celles d'un seul morceau.

Les meules les plus estimées sont celles de Tarterai près la Ferté-sous-Jouarre. Elles sont d'une seule pièce et donnent lieu à une

exploitation considérable et qui remonte à une époque très-reculée. Le banc de meulière y jouit d'une grande épaisseur, car il a quelquefois quinze pieds et rarement moins de huit.

A Houlbec près Pacy, département de l'Eure, et aux Molières près de Limours on extrait aussi des meules, mais elles sont ordinairement de plusieurs pièces. On en tire aussi de plusieurs autres localités, mais seulement pour les besoins des pays voisins, et l'exploitation ne s'en fait que sur commande et à mesure du besoin.

Hecht a fait l'analyse de la pierre des Molières et il y a trouvé :

Silice.	96
Alumine.	2
Eau ou perte.	2
	100

C'est donc de la silice presque pure.

Les meules les plus estimées sont celles d'un *gris-bleuâtre* ; on place après celles qui sont *jaunes*, et en dernière ligne celles qui sont *blanches*. C'est en effet l'ordre de leur dureté. Les meules blanches s'usent bien plus vite que les autres. Les prix sont à peu près dans le rapport de 4,5 et 2 pour ces trois variétés.

450. *Grès.* Sous ce nom l'on désigne des terrains de dépôt qui se sont formés à diverses époques et qui consistent principalement en un sable quartzeux, agglutiné par diverses substances suivant les cas. Le ciment, quelquefois peu abondant relativement au sable, est tantôt de la silice même à l'état de silex, tantôt de l'argile, tantôt du carbonate de chaux. Les grès renferment souvent du mica, du feldspath ou diverses matières analogues provenant évidemment des roches qui constituent les montagnes primitives, dont les débris ont donné naissance aux dépôts de grès.

Les grès ont divers emplois suivant leur dureté, la finesse de leur grain, leur coloration, toutes circonstances purement physiques ; mais dans presque tous les cas leur nature éminemment siliceuse entre pour quelque chose dans les usages auxquels on les applique : leur couleur est souvent jaunâtre, quelquefois rougeâtre, brune et même blanche.

La composition des grès doit varier, et varie en effet; tantôt le quartz y est en grains presque purs, tantôt le ciment forme jusqu'à la moitié de la masse, l'autre moitié étant formée de grains quartzeux.

Les principaux grès sont le *grès houiller*, le *grès rouge*, le *quadersandstein*, la *molasse* et le *grès blanc*.

Le grès houiller, le plus ancien de tous, n'est guère employé que pour la bâtisse ou le pavage des rues et des routes.

Le grès rouge, qui se trouve immédiatement au dessus du précédent, s'applique aux mêmes usages ; mais comme il a plus de solidité, on s'en sert beaucoup plus souvent.

Le quadersandstein est un grès plus récent, quoiqu'appartenant

encore aux terrains secondaires. Son nom, qui signifie grès à pierre de taille, indique assez l'usage qu'on en fait. On l'emploie beaucoup pour la bâtisse dans diverses parties de l'Allemagne.

Il en est de même de la molasse : c'est un grès appartenant aux terrains tertiaires ; il est mou naturellement, mais il durcit à l'air. On s'en sert souvent en Suisse. Au sortir de la carrière, il se laisse tailler très-facilement ; mais au bout de quelque temps il devient assez solide.

Enfin, les grès blancs sont plus modernes encore : tel est celui de Fontainebleau. Ces sortes de grès sont uniquement employés pour le pavage ; ils sont trop difficiles à tailler pour qu'on s'en serve comme pierre à bâtir.

Les sables quartzeux, qu'on rencontre souvent dans la nature, correspondent presque toujours à une formation de grès. Il ne leur a manqué, pour devenir grès, que le ciment nécessaire pour en lier les parties.

On remarque, relativement aux grès employés dans les constructions, qu'il n'est pas nécessaire d'avoir égard au sens naturel de leurs couches. Les pierres se débitent indifféremment dans toutes les directions, ce qui n'a point lieu pour les pierres calcaires. Il est évident que la nature siliceuse des grès les rend très-propres au pavage, en raison de la dureté qui en est la conséquence.

La porosité des grès les rend très-propres à faire des pierres filtrantes. Leur nature siliceuse fait d'ailleurs qu'ils ne communiquent à l'eau aucune propriété nuisible, et qu'ils ne lui cèdent aucun de leurs principes constituants. Les grès de Guipuscoa sont très-renommés ; mais presque tous les grès, même ceux de Fontainebleau, sont propres à cet usage. Nous reviendrons ailleurs sur la disposition des appareils à filtrer l'eau.

Un des usages les plus remarquables des grès, c'est la fabrication des meules pour donner le poli aux corps durs et particulièrement aux instruments d'acier, aux pierres fines, etc. Dans cette application qui repose sur la présence de la silice en petits grains dans les grès, toute la difficulté consiste à se procurer un grès bien homogène, solide et tenace, d'un grain grossier ou fin, suivant que la meule est destinée à commencer ou à finir le poli des surfaces.

Le grès rouge et le grès houiller sont ceux qui fournissent ordinairement les meules ou les pierres à affûter. Ainsi les meules qu'on emploie à Oberstein pour polir les agates sont en grès rouge ; il en est de même des pierres à affûter connues sous le nom de *pierres de Lorraine*. Les pierres à faulx sont presque toutes fournies par le grès houiller. Elles sont grisâtres ou noirâtres, et ont été taillées directement lorsque le grès est naturellement fin. Dans le cas contraire on commence par broyer le grès, on en fait une pâte qu'on moule et qu'on cuit ensuite pour la durcir. Pour la grosse taillanderie on se sert habituellement de grès des terrains tertiaires.

Les meules en grès ainsi que les meules à moulins sont sujettes à se briser subitement avec détonation lorsqu'on leur imprime un mouvement trop rapide. C'est un effet qui doit arriver toutes les fois que la force centrifuge dépasse la cohésion qui lie les parties de la pierre entr'elles ; aussi faut-il mettre les plus grandes précautions dans le choix des meules destinées à des usages qui exigent un mouvement de rotation très-vif. Ces accidents sont même assez fréquents, malgré cette précaution, pour qu'il soit nécessaire de disposer les meules de manière à garantir le mieux possible les ouvriers, et à ne laisser de libre que les portions de la meule strictement nécessaires, tout le reste de leur surface se trouvant isolé par une charpente convenablement disposée.

—

CHAPITRE XIV.

Carbone. — Hydrogène demi-carboné, carboné, carbure, sesqui-carbure, bi-carbure d'hydrogène ; naphtaline, huile de roses, huile douce de vin, naphte, essence de térébenthine. — Acide carbonique, oxide de carbone.— Chlorure, iodure et sulfure de carbone. — Cyanogène, acide hydrocyanique, acide cyanique et fulminique. — Chlorure, brômure, iodure et sulfure, séléniure de cyanogène.

431. La variété et l'étendue des articles que ce chapitre comprend montrent assez que le carbone n'a pas moins d'importance sous le point de vue chimique qu'il n'en offre relativement aux usages nombreux auxquels il est consacré dans les arts. Le carbone est connu de toute antiquité, mais sa place parmi les corps simples, et par suite son histoire chimique actuelle ne datent que de l'époque où Lavoisier vint renouveler la science. Depuis ce moment le carbone ou ses composés ont toujours attiré l'attention des chimistes les plus exercés. Les réactions de ce corps sont généralement nettes, ses combinaisons variées à l'infini pour ainsi dire, leurs applications très-nombreuses, et plus la tâche à remplir était vaste, plus il a fallu de temps et de labeur pour l'accomplir. Aussi l'histoire des combinaisons du carbone, du moins de celles qui appartiennent au règne organique, est-elle loin d'avoir acquis ce degré de netteté et de précision mathématique, dont la chimie minérale nous offre tant d'exemples. Dans le chapitre actuel on trouvera toutes les combinaisons du carbone qui peuvent être considérées comme bien connues. Plus tard nous examinerons celles qui offrent encore quelque chose de problématique dans leur arrangement moléculaire.

CARBONE.

432. Le premier mot de son histoire offre un contraste devenu populaire. L'état physique du carbone varie singulièrement, et par de

très-légères modifications d'agrégation, ce corps peut nous offrir le charbon consacré aux usages domestiques, une substance analogue à la plombagine qui sert à faire les crayons, ou bien le diamant, dont l'éclat et la transparence semblent éloigner toute idée de comparaison avec les corps précédents. Il serait donc impossible de tracer un résumé intelligible des propriétés du carbone si on n'en distinguait soigneusement les divers états. C'est ce que nous ferons. Nous étudierons d'abord le diamant, ensuite la plombagine artificielle et l'anthracite, puis le charbon végétal, enfin le charbon animal, matières toutes très-différentes par leur aspect et leurs caractères physiques; toutes semblables, au contraire, par leur nature intime, qui consiste toujours en charbon pur. Exposons d'abord en quelques mots les caractères généraux de celui-ci.

435. *Propriétés physiques.* Le carbone est toujours solide. Il n'a ni odeur, ni saveur. Rien de plus variable que ses autres propriétés. Tantôt il est cristallisé régulièrement, transparent, d'un éclat vitreux remarquable, non-conducteur de l'électricité ou du calorique; c'est le diamant. Tantôt il présente une cristallisation lamelleuse et confuse ; il est noir, parfaitement opaque, doué d'un éclat métallique, conducteur de l'électricité et du calorique; c'est le graphite artificiel et l'anthracite. Tantôt, enfin, il n'offre aucun indice de cristallisation, et jouit d'ailleurs de propriétés semblables à celles de l'anthracite; c'est le charbon extrait des matières végétales ou animales.

Le charbon pur est inaltérable par la chaleur. Il n'est pas sensiblement volatil ou fusible.

Il se combine avec l'oxigène à l'aide de la chaleur. Le diamant brûle moins aisément que l'anthracite ; ce dernier moins facilement encore que le charbon organique; enfin lorsque le charbon contient un peu d'hydrogène il brûle plus facilement encore. C'est le cas de tout le charbon du commerce. Une fois allumé, par exemple, celui-ci continue à brûler dans l'air, tandis que tous les charbons purs s'y éteignent, quoiqu'ils puissent brûler dans l'oxigène pur, une fois qu'on les a portés à l'incandescence.

Parmi les propriétés physiques du carbone il en est une qui mérite d'être remarquée. Tous les corps poreux peuvent condenser les gaz par une action physique plus ou moins analogue à l'action capillaire qu'ils exercent sur les liquides. Parmi les corps poreux le carbone provenant du bois est un de ceux qui possèdent cette propriété au plus haut degré. Cette absorption n'a pas lieu à la température de 100°. Elle augmente d'intensité à mesure que la température baisse. Les gaz absorbés se dégagent dans le vide. De ces deux faits on serait porté à conclure que la réaction est purement physique, et cette opinion serait encore confirmée par les résultats suivants. Les charbons légers à pores lâches, les charbons trop denses ou à pores serrés, absorbent bien moins de gaz que ceux qui tiennent le milieu. Le charbon en poudre en absorbe moins aussi que le même charbon en

fragments; enfin le charbon saturé d'un gaz agit à peine sur un autre gaz. Mais toutes ces circonstances, qui se rattachent à des idées purement physiques, ne peuvent expliquer l'énorme différence qui existe dans l'action du même charbon sur des gaz de nature différente. Voici en effet le tableau dressé par M. Th. de Saussure d'après ses propres observations :

1 mesure de charbon de buis obsorbe

90 mesures ammoniaque.	35,00 hydrogène bicarboné.
85 acide hydrochlorique.	9,42 oxide de carbone.
65 acide sulfureux.	9,25 oxigène.
55 acide hydrosulfurique.	7,50 azote.
40 protoxide d'azote.	1,75 hydrogène.
35 acide carbonique.	

Passons à l'examen détaillé des diverses variétés de carbone avant d'étudier les propriétés chimiques de ce corps.

DIAMANT.

454. A l'état de diamant le carbone est toujours un produit naturel que l'art n'est pas encore parvenu à imiter. La dureté du diamant est extrême; il raye tous les corps connus et n'est rayé par aucun. Sa densité est de 3,52 à 3,55. Il n'est ni volatil, ni fusible. Il ne se dissout dans aucun liquide. Il est ordinairement sans couleur, mais il présente pourtant assez souvent des teintes bleues, jaunes, rosées, vertes ou brunes, qui en diminuent ou en élèvent la valeur selon leur beauté.

Le diamant se trouve tantôt cristallisé, tantôt en grains de forme irrégulièrement arrondie. Dans le premier cas ses principales formes sont l'octaèdre, le cube, le tétraèdre, le dodécaèdre rhomboïdal. Les faces des cristaux sont souvent curvilignes. Nous verrons plus tard (*Voy.* VERRE) que cette particularité rend le diamant spécialement propre à couper le verre.

Le pouvoir réfringent et le pouvoir dispersif du diamant sont l'un et l'autre très-considérables, et contribuent également à lui donner un éclat supérieur à celui de tous les corps employés en joaillerie.

Depuis les premières expériences de combustion tentées sur le diamant jusque dans ces dernières années, il s'est présenté quelques motifs de variation dans les opinions qu'on s'est formées sur sa nature. Tantôt on l'a considéré comme du charbon pur, tantôt comme du charbon oxigéné, tantôt enfin comme du charbon hydrogéné. Tous les doutes ont été levés par les dernières recherches de M. Davy, qui a montré qu'en brûlant dans un excès d'oxigène, le diamant ne fournissait point d'*eau*, et qu'il transformait une partie de l'oxigène en acide carbonique *sans en altérer le volume*. Ces deux données suffisent pour montrer que le diamant est bien du charbon parfaitement pur. Il se consume d'ailleurs sans laisser de résidu.

455. Depuis que la nature du diamant est connue, on a dû réfléchir

aux moyens propres à déterminer la cristallisation du charbon ; il s'en offre plusieurs à l'esprit ; mais jusqu'ici toutes les tentatives ont été sans résultat. On ne connait pas de liquide capable de dissoudre le charbon, ce qui ne permet pas de faire des dissolutions de cette matière et de les évaporer. Si on connaissait un dissolvant, il n'est pas certain encore que le charbon cristallisât en se déposant. On pourrait tenter avec plus d'espoir de succès l'effet des réactions chimiques lentes sur des composés liquides de carbone, qui seraient soumis à l'influence de corps capables de leur enlever leurs autres principes constituants. Les carbures d'hydrogène, le sulfure de carbone, etc., soumis à l'influence du chlore, du brôme, de l'iode, dans des circonstances convenables, pourraient peut-être se transformer en acide hydrochlorique et en charbon assez lentement, pour que celui-ci prît la forme cristalline. Je cite ces corps comme exemple, et non point comme les plus favorables, car leur contact donne généralement lieu à des réactions plus compliquées qui seront examinées plus tard. Le chlore, par exemple, enlève bien l'hydrogène aux carbures d'hydrogène, mais en outre il s'unit lui-même au carbone et produit du chlorure de carbone.

Quand le charbon est mis brusquement à nu, il se dépose toujours sous forme noire et pulvérulente. On ne pourrait donc espérer de réussir qu'autant que la réaction serait très-lente. Sous ce rapport, des forces électriques très-faibles, dont l'application serait longtemps prolongée, offriraient peut-être quelque chance de succès. Les expériences de ce genre, exécutées par M. Becquerel, ont déjà permis de produire la cristallisation de beaucoup de corps qui paraissaient aussi difficiles à manier que le charbon, le cuivre métallique et le protoxide de cuivre, par exemple.

On a cherché, dans ces derniers temps, à produire le diamant par l'action d'une haute température. Les fourneaux ordinaires étant sans effet, on a eu recours à l'action d'une pile voltaïque puissante, et on a cru retrouver dans les fragments de charbon soumis à la vive incandescence qu'elle pouvait produire des traces de fusion évidentes. On a même obtenu des globules vitreux ; mais tous ces effets étaient dus à la cendre qui provenait de la combustion du charbon employé. Cette cendre renfermant de la silice, de la potasse et des phosphates, fournissait en se vitrifiant une espèce de verre, qui ne ressemblait au diamant que par une apparence vague, dont le moindre examen pouvait démontrer la fausseté.

Il serait naturel, dans l'embarras où laissent les inductions chimiques, de rechercher si l'état naturel du diamant ne peut point indiquer par quels procédés ce corps fut autrefois formé ; mais ici l'embarras est le même. Le diamant se rencontre dans des terrains de transport; mais il est évidemment antérieur à l'époque où ces terrains furent remués par les eaux. Comme on ne peut avoir par suite que des

présomptions sur sa situation originaire, il est incertain s'il a été produit dans des terrains aqueux ou ignés.

436. Le diamant est connu depuis longtemps. Les anciens avaient pour cette espèce d'ornement une vénération fondée sur l'extrême rareté des diamants naturels, doués d'un éclat et d'une transparence un peu remarquable. Comme ils ignoraient l'art de le tailler régulièrement, la plupart des diamants perdaient toute leur valeur et restaient sans emploi. Néanmoins les lapidaires romains savaient se procurer de la poudre de diamant pour user et polir les pierres fines, ce qui aurait dû les guider dans l'art de polir le diamant, art qui repose également sur la propriété que ce corps possède de s'user ou de se polir par sa propre poussière.

La taille du diamant est une invention moderne qui ne remonte qu'à l'année 1476. Elle est due à Louis de Berquem, qui mit à profit avec beaucoup de sagacité quelques observations vraisemblablement dues au hasard. C'était un jeune homme de Bruges, de famille noble et riche, tout à fait étranger aux pratiques de l'art du lapidaire, mais qui s'aperçut que deux diamants frottés fortement l'un contre l'autre s'usaient et se réduisaient mutuellement en poussière. Il n'en fallait pas davantage pour un esprit industrieux ; aussi eut-il bientôt amené ce procédé à peu près au point où il est encore aujourd'hui.

La taille du diamant s'exécute au moyen d'une plate-forme horizontale en acier très-doux. On l'arrose avec de la poudre de diamant délayée dans de l'huile. Cette poudre, qu'on nomme *égrisée*, s'obtient en frottant les diamants bruts l'un contre l'autre. Le diamant à polir est soudé à l'étain dans une coquille en cuivre, qui elle-même est pincée dans une tenaille en acier. Cette tenaille, chargée d'un poids, presse le diamant sur la plate-forme, à laquelle on donne alors un mouvement de rotation rapide au moyen d'un mécanisme quelconque. Lorsqu'une des faces, est usée on change le diamant de position, et ainsi de suite.

Les diamants qui ont été employés autrefois avec leur poli naturel sont désignés sous le nom de *bruts ingénus* ; ceux qui offraient une cristallisation régulière étaient appelés à *pointes naïves* Presque tous ceux qui se trouvent dans les anciennes armures sont dans ce dernier état. Enfin, il est certains diamants très-rares qui résistent au lapidaire et qu'il est impossible de tailler ; on les appelle *diamants de nature*. Ils sont réservés pour les vitriers, ou bien pulvérisés dans un mortier d'acier, de même que tout les diamants de rebut. Cette poudre sert à polir ou à user les diamants, ainsi que les autres pierres dures.

On est quelquefois dans le cas d'avoir recours au clivage pour tirer parti de diamants de mauvaise forme. Le diamant se clive parallèlement aux faces d'un octaèdre régulier. Pour rendre ce procédé plus sûr, on commence par cerner la portion qu'il s'agit d'enlever, en

pratiquant tout autour une légère entaille ; lorsqu'elle est assez profonde, on y applique une lame d'acier bien aiguisée et bien trempée. et d'un seul coup frappé juste sur le diamant, on le divise en deux parties dans le sens de l'entaille.

Quelquefois aussi on abrége l'opération de la taille en enlevant, par un procédé de sciage, une partie du diamant. Cette opération s'exécute au moyen d'un fil fin d'acier enduit de poudre de diamant huilée. On détache ainsi des angles ou des plaques, afin de régulariser la forme du diamant plus rapidement.

437. A l'époque où Louis de Berquem découvrit l'art de polir le diamant, on se contenta de mettre à nu sa belle transparence et son éclat, sans chercher à l'augmenter ; on lui donnait alors des formes très simples.

Dans les diamants anciennement taillés, les deux faces principales sont quelquefois dressées, et les côtés abattus en biseau : c'est ce qu'on appelle *pierres en table* ou *pierres faibles*. Quelquefois aussi on dressait seulement la partie extérieure du diamant, et on taillait en prisme régulier la face opposée : ceux-ci sont désignés sous le nom de *pierres épaisses*. Ces noms montrent assez que le lapidaire cherchait davantage alors à polir le diamant sans trop lui ôter de son poids, qu'à lui donner une forme basée sur des règles d'optique et propre à augmenter son pouvoir réfléchissant.

C'est ce qu'on a cherché à réaliser plus tard dans la taille en rose, et encore mieux dans la taille en brillants, seules formes conservées aujourd'hui. La *taille en rose* fut inventée il y a deux cents ans. Le cardinal mazarin fit exécuter le premier la *taille en brillant* sur douze diamants connus parmi les pierreries de la couronne, sous le nom des *Douze-Mazarins*.

La taille en rose est très-simple, le dessous du diamant est plat, le dessus s'élève en dôme taillé à facettes, au nombre de vingt-quatre. On y remarque six triangles dont les sommets réunis forment la pointe de la pyramide, six autres triangles appliqués base à base aux précédents, et dont les sommets se terminent sur le contour de la table inférieure. Ces six derniers triangles laissent nécessairement entre eux six espaces qu'on subdivise chacun en deux facettes.

La taille en brillant dérive évidemment de celle qu'on faisait subir aux *pierres épaisses*. La forme générale est la même ; mais avec cette différence que le pourtour de la table, au lieu d'être à quatre pans, en offre huit partagés en facettes triangulaires ou losangées. Cette partie comprend le tiers du diamant. Le dessous ou la culasse, formée des deux autres tiers, au lieu d'offrir un prisme renversé, se compose de facettes symétriques et correspondantes à celles de la partie supérieure. La plupart des anciennes pierres épaisses ont été transformées en brillants.

Le diamant brillant est celui dont la taille fournit les effets de lumière et de couleur les plus variées ; le diamant rose lance peut-être

des éclairs plus vifs, mais il joue bien moins. Aujourd'hui c'est le diamant brillant qui obtient la préférence; le *Régent* en offre un bel exemple.

458. Le diamant se rencontre toujours dans un terrain d'alluvion qui semble assez moderne, et dont la nature paraît la même dans toutes les mines actuellement connues. Ces dépôts sont essentiellement formés de cailloux roulés, liés par une argile ferrugineuse ou sableuse. On y rencontre de l'oxide de fer à divers états, du quartz, du bois pétrifié, etc. Ces terrains sont à découvert et occupent d'assez grandes surfaces. Il est donc intéressant de noter les circonstances qui promettent de plus riches trouvailles, afin de ne pas exploiter inutilement de grandes étendues de terrain. On a cru remarquer à cet égard que les diamants les plus volumineux se trouvaient toujours dans le fond et sur les bords des larges vallées, et surtout dans les points où l'on rencontre de la mine de fer en grains lisses. On en rencontre peu ou point sur les collines. C'est bien en effet de cette manière qu'ils ont dû se placer, si le terrain qui les renferme a été transporté par les eaux. Leur densité étant généralement supérieure à celle de l'argile et des cailloux ordinaires, a dû les amener dans les parties les plus basses du terrain inondé, avec les minerais de fer, qui sont plus denses aussi que ces sortes de matières. Le diamant se trouve, en général, à peu de profondeur au dessous de la surface du sol.

Les terrains diamantifères sont rares. On n'en connaît que dans l'Inde, dans l'île de Bornéo et au Brésil.

Les mines de l'Inde, connues probablement depuis très-longtemps, ne semblent avoir été mises en exploitation que dans les temps modernes; mais déjà en 1622 les fameuses mines de Golconde employaient, dit-on, trente mille ouvriers à la recherche de cette substance précieuse. Les principaux gîtes de diamant dans l'Inde font partie du Décan et du Bengale. C'est dans le Décan que se trouvent presque toutes les mines anciennement ou actuellement exploitées. Elles sont situées aux environs de Visapour ou de Golconde. Les premières ne donnant que des diamants petits ont été successivement abandonnées; celles des environs de Golconde, au contraire, ont fourni les diamants les plus célèbres, et en particulier le *Régent*.

Vers le commencement du dix-huitième siècle, on découvrit au Brésil, dans la province de Minas Geraes, des terrains à diamant assez riches pour que leur exploitation suffise actuellement aux besoins du commerce. On n'exploite même pas tous les terrains de ce genre que présente le Nouveau-Monde

459. La recherche des diamants est en effet une opération fort coûteuse, et qui serait presque impraticable dans les pays très-civilisés où la main d'œuvre acquiert une valeur élevée, et où l'esclavage est aboli. Leur petit volume et leur rareté obligent à laver et à trier minutieusement de grandes quantités de terre, le plus souvent sans

résultat. Quelques soins que l'on prenne d'ailleurs, les esclaves chargés de ce travail savent bien dérober une portion considérable de diamants à la vue des inspecteurs.

Dans l'Inde, on lavait les terres à diamant pour entraîner le sable et l'argile, puis ou portait le résidu, qui était formé surtout de petits cailloux et de minerai de fer, sur une aire bien battue; on laissait sécher ces matières, puis on faisait chercher les diamants qui pouvaient s'y trouver, par des hommes nus, surveillés avec soin par des inspecteurs. Cette opération se faisait au soleil, les diamants se remarquant mieux alors au milieu des matières auxquelles ils étaient mêlés.

Au Brésil, l'exploitation s'exécute à peu près de même, mais plus régulièrement. La terre à diamant, nommée *cascalho*, est portée près d'une grande table à laver divisée en compartiments. Cette table est inclinée, et à la partie supérieure de chacun des compartiments se trouve un nègre qui y place le cascalho par portions. Un courant d'eau, qui se verse à volonté dans ces compartiments, entraîne le sable et l'argile, laisse le gravier et les diamants qu'on trie à la main. Chaque atelier se compose de vingt nègres, et de quelques inspecteurs placés sur des banquettes élevées vers la partie supérieure de la table. Lorsqu'un des nègres trouve un diamant, il frappe des mains, l'inspecteur vient le prendre, et le dépose dans une gamelle placée au milieu de l'atelier. Celui qui trouve un diamant du poids de 70 grains est mis solennellement en liberté. Malgré cette prime, il se fait une contrebande qu'on évalue au tiers du produit, et qui porte sur les diamants les plus volumineux et les plus beaux. Il est facile d'en concevoir la cause, car les nègres employés à ce service appartiennent à des particuliers qui les louent au gouvernement, et qui peuvent, par conséquent, recevoir d'eux les diamants volés, leur en payer le prix, et les mettre en liberté quand ils le jugent convenable.

440. Les mines du Brésil fournissent chaque année 25 à 30,000 carats, qui font à peu près de 10 à 15 livres de diamants bruts, quantité qui suffit aux besoins du commerce; elles en fournissaient davantage autrefois, leur produit annuel allait jusqu'à 15 livres. De cette quantité, on n'obtient environ que 8 à 900 carats de diamants taillés, propres à entrer dans le commerce de la bijouterie; tout le reste s'emploie à d'autres usages qui seront indiqués plus loin.

Le prix des diamants est très-élevé; mais cette valeur, en partie conventionnelle, repose néanmoins sur une base trop réelle pour qu'on puisse penser qu'elle subisse de grandes variations. L'exploitation des mines à diamant est si longue et si peu productive, qu'on estime que la dépense s'élève à 38 fr. 20 c. pour 4 grains ou 1 carat de diamant, terme moyen. Ceux qui ne sont pas susceptibles d'être taillés, se vendent à raison de 30 à 36 fr. le carat; les autres se vendent bien plus cher, puisqu'ils doivent couvrir en partie les

frais, et produire le bénéfice de cette exploitation qui est considérable.

Dans le commerce des diamants, on part, pour l'évaluation du prix de ces objets, de quelques bases faciles à connaître. L'unité de poids, pour les diamants, porte le nom de *carat*. Bruce a fait connaître l'origine de ce mot, qui était employé autrefois aussi pour indiquer le titre de l'or. Dans le pays des Shangallas, en Afrique, il se fait un grand commerce d'or, et de temps immémorial les habitants se servent, pour le peser, de la graine d'une plante de la famille des légumineuses, qu'ils nomment *kuara*. Ces graines, transportées dans l'Inde, servirent à peser les diamants dès l'origine de leur exploitation. Le carat pèse 4 grains; mais on suppose que ces grains sont plus faibles que ceux de l'ancien poids, car il en faut $74 \frac{1}{4}$ pour faire 1 gros ou 72 grains ordinaires. Le carat équivaut à 205 milligrammes.

On a déjà vu que le prix des diamants qui ne sont pas propres à la taille varie de 30 à 36 fr. le carat.

Quand les diamants peuvent être taillés, et que leur poids est au dessous d'un carat, ils se vendent à raison de 48 fr. le carat.

Enfin, quand leur poids dépasse le carat, on prend le carré de ce poids, et on le multiplie par 48. Ainsi, un diamant du poids de 3 carats vaut $3 \times 3 \times 48 = 432$ fr. On conçoit, d'après cela, que le prix s'élève très-rapidement à mesure que le poids du diamant augmente.

Ces bases éprouvent peu de modifications pour les diamants bruts; mais ceux qui sont taillés ont un prix bien plus élevé, à cause de la main d'œuvre, de la perte de poids et des chances à courir. On estime la perte qu'un diamant éprouve par la taille à la moitié de son poids pris brut. Voici un tableau approximatif des prix :

Poids moyen des diamants.	Prix du carat.
1/40 de carat.	60 à 80 francs.
1/10 id.	100 à 125
1/2 id.	160 à 192
3/4 id.	200 à 261
1 id.	220 à 250
	Prix du diamant.
2 id.	650 à 800
3 id.	1600 à 2000
4 id.	2400 à 3000
5 id.	4000 à 6000

Ces valeurs varient beaucoup en raison de la forme, de la pureté, de la couleur et même du poids du diamant. Il est plus facile de placer, par exemple, les diamants de $\frac{3}{4}$, de 2 et de 3 carats que les autres. D'ailleurs, quand il manque des diamants d'un certain volume, leur prix s'élève, etc. Cependant, au dessus d'un carat, on prend pour base le carré du poids multiplié par 192, ou plutôt par un prix

déterminé pour le carat, d'après les défauts ou la beauté du diamant.

441. Si les diamants susceptibles d'être taillés sont rares, ceux qui réunissent un poids un peu fort, une forme avantageuse, une couleur pure et une belle eau, le sont bien davantage; ils acquièrent alors un prix très-élevé, même en l'évaluant à peu près comme on vient de l'indiquer. Ces diamants sont d'ailleurs si rares qu'on les connaît tous, et qu'il s'en trouve à peine un par siècle dans les mines. Presque tous les gros diamants, que l'on appelle *diamants parangons*, viennent des mines de l'Inde. Le plus considérable qu'on ait trouvé au Brésil ne pèse que 95 carats. Il n'a pas été taillé; il a la forme octaèdre naturelle et appartient au roi de Portugal.

Parmi les diamants originaires de l'Inde, on cite celui du Raja de Matun, à Bornéo. Il pèse 300 carats au moins (plus de deux onces): c'est le plus gros des diamants connus.

Celui de l'empereur du Mogol, pesant 279 carats, fut estimé à 11 millions par Tavernier. Il est d'une belle eau, d'une bonne forme; mais il a une glace qui en diminue la valeur.

Celui de l'empereur de Russie, acheté en 1772, pèse 193 carats. Il fut payé 2,250,000 fr., et 100,000 de pension viagère. Il est d'une belle eau, très-net; mais la forme en est mauvaise.

Celui de l'empereur d'Autriche pèse 139 carats; il est évalué à 2,600,000 fr.

Enfin, celui du roi de France ne pèse que 136 carats. Il est connu sous le nom du *Pitt* ou du *Régent*, parce qu'il fut acheté, sous la minorité de Louis XV, d'un Anglais nommé Pitt, par le duc d'Orléans alors régent. Il fut payé 2,500,000 fr.; mais on assure qu'il vaut le double de ce prix, en raison de sa forme heureuse et de sa parfaite limpidité. Il pesait 410 carats avant d'être taillé, et a coûté deux années de travail.

442. Les usages du diamant sont assez importants, même quand on ne le considère plus comme un objet de parure. Son extrême dureté le rend préférable à toute autre matière pour former les pivots des pièces d'horlogerie délicates, qui en deviennent inaltérables. On pourrait s'en servir pour garnir les trous des filières, qui seraient alors d'une durée indéfinie et invariables dans leur diamètre. Les vitriers, comme on sait, en font usage pour couper le verre, ainsi que nous le verrons plus tard; enfin la poudre de diamant est employée pour polir les pierres fines.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE.

443. On désigne sous ce nom un composé de charbon et de fer qui se rencontre dans la nature et qu'on emploie à fabriquer les crayons dits de mine de plomb. On a nommé de même, par analogie, mais à tort, une variété de charbon pur qui se sépare de la fonte de fer lentement refroidie, et qui cristallise en lamelles micacées tout à fait

semblables au graphite pour l'aspect. Nous donnerons à ce sujet de plus grands détails en nous occupant du fer lui-même.

Anthracite.

444. C'est encore très-probablement une variété de charbon pur. L'anthracite se rapproche beaucoup de la houille par ses caractères physiques; mais il en diffère totalement par l'absence de l'hydrogène qui donne à la houille la propriété de brûler avec flamme.

L'anthracite est plus noir que le graphite ; il est friable , âpre au toucher , et laisse une trace d'un noir terne sur le papier. Sa densité est de 1,8. Sa texture est tantôt feuilletée , tantôt compacte , tantôt grenue. Il est parfaitement opaque. L'anthracite semble un intermédiaire entre le graphite et la houille. Il est assez abondant pour qu'on doive chercher à en tirer parti comme combustible. C'est sous ce rapport que nous l'envisagerons surtout, dans un des chapitres suivants. On se sert en Espagne d'une variété d'anthracite pour remplacer le noir de fumée dans la peinture à l'huile.

Charbon végétal.

445. Jusqu'à présent nous n'avons examiné , pour ainsi dire, que des charbons produits par la nature ; ceux qui nous restent à étudier sont toujours extraits des matières organiques. Celles-ci sont formées de carbone , d'oxigène et d'hydrogène auxquels se joint quelquefois l'azote. Ces matières chauffées à l'abri du contact de l'air perdent l'oxigène, l'hydrogène et l'azote qui se dégagent sous forme d'eau et d'ammoniaque ou bien en combinaison avec une partie du carbone. Mais généralement ce dernier corps prédomine tellement en quantité, qu'il en reste toujours une portion considérable comme résidu. Tel est le procédé de la carbonisation que nous étudierons soigneusement dans le chapitre suivant.

Ce n'est pas sans quelques précautions qu'on parvient à se procurer du carbone pur au moyen des matières organiques. L'un des meilleurs moyens consiste à décomposer une matière végétale telle que le sucre , après l'avoir soigneusement purifiée par des cristallisations répétées. Autrement il resterait toujours dans le charbon les sels terreux ou alcalins qui font accidentellement partie de la substance elle-même , et qui constituent les cendres que le charbon de bois ou le coke laissent toujours après leur combustion. A la vérité les sels alcalins ou terreux contenus dans le charbon , pourvu que la quantité n'en soit pas trop grande , influent peu sur ses caractères physiques ou chimiques.

En outre, comme les dernières portions d'hydrogène ne se dégagent qu'à l'aide d'une température très-élevée , le charbon n'est pur qu'autant qu'il a été soumis pendant une demi-heure au moins à la chaleur d'une bonne forge.

Cette sorte de charbon n'est en usage que dans les expériences de laboratoire, tandis que le charbon ordinaire chargé de cendre, et retenant plus ou moins l'hydrogène, est employé, comme on sait, à une foule d'usages économiques. Nous allons parcourir successivement les principales propriétés du charbon ordinaire, en les comparant à celles du même charbon dépouillé par une calcination prolongée de tout son hydrogène. On verra que de cette circonstance, très-légère en apparence, résultent de grandes différences dans les propriétés. Nous nous attacherons surtout ici au charbon de bois.

446. Les propriétés du charbon végétal sont très-variables, sous certains rapports. Il est toujours noir, sa cassure est presque toujours brillante, mais il est terne lorsqu'on le réduit en poussière. Il n'est jamais transparent. Lorsque la matière dont il provient n'est pas fusible, le charbon conserve la forme des fragments exposés au feu. Dans le cas contraire il est boursouflé, caverneux, et l'on peut dire encore qu'il a conservé véritablement la forme que possédait la substance à l'instant de la carbonisation. Tel est le charbon de sucre, celui de gomme, celui de gélatine, etc. En effet ces matières fondent d'abord, puis se remplissent de bulles produites par la vapeur d'eau ou les gaz qui se dégagent, elles se solidifient en cet état et se carbonisent ensuite complétement, en perdant les autres principes constituants qu'elles renferment.

Quelquefois aussi le charbon est en poussière ou pulvérulent. C'est ce qui arrive toujours lorsqu'on carbonise une matière organique mêlée d'un corps fixe au feu, qui tient éloignées les unes des autres les molécules du charbon à mesure qu'elles deviennent libres. C'est ce qui arrive encore lorsqu'on décompose par la chaleur une substance volatile en la forçant à traverser un tube incandescent. Dans ce dernier cas, le charbon se dépose en poussière ténue qui se moule sur les tubes, en prend la forme et le poli et s'en détache en pellicules plus ou moins brillantes du côté du contact, mais toujours ternes de l'autre. Cependant si les tubes sont longtemps chauffés, les molécules du charbon se condensent et acquièrent beaucoup d'agrégation. C'est ainsi qu'on trouve quelquefois, dans les tubes où se produit le gaz de l'éclairage, des charbons déposés qui ont une densité presque égale à celle du diamant, qui font feu au briquet et rayent le verre, tout en conservant l'opacité et la couleur noire propres au charbon ordinaire.

447. Le charbon varie dans ses propriétés en raison de la nature du bois et en raison de la température qu'il a éprouvée. Les bois compactes donnent des charbons plus compactes que les bois à tissu lâche. Une température élevée augmente la compacité du charbon. Cette différence ainsi que d'autres très-curieuses à considérer ont été observées par nombre d'expérimentateurs, et récemment étudiées par M. Chevreusse. (*Ann. de Chimie*, t. 29, p. 427).

Toutes les fois que le bois a été chauffé dans une cornue jusqu'au

point où il ne se dégageplus de vapeurs, le résidu est un vrai charbon ; mais si l'on élève la température de la cornue jusqu'au rouge, les propriétés du charbon sont entièrement changées, et plus on élève la température, plus ce changement devient frappant.

En effet, on observe les différences suivantes :

	Charbon non rougi.	*Charbon rougi*	*Charb. chauffé à blanc.*
Faculté conductrice pour l'électricité. —	Non conducteurs. —	Bon conducteurs. —	Excellents conducteurs.
Id. pour la chaleur. —	Très-mauvais. conducteurs. —	Bon conducteurs. —	Excellents conducteurs.
Combustibilité. —	Très-facile. —	Moins facile. —	Difficile.

Entrons à ce sujet dans quelques détails, et montrons les applications qui découlent de ces principes.

448. Depuis longtemps on sait combien est grande la différence relativement à la conductibilité du fluide électrique entre les divers charbons ; ces notions sont même devenues familières depuis les belles expériences galvaniques de Davy, qui ne peuvent réussir qu'en faisant usage de charbon porté au rouge vif, puis refroidi. Il en résulte que dans la construction des paratonnerres on doit employer exclusivement cette sorte de charbon. Celui qui se vend pour brûler n'en renferme pas sur cent morceaux, plus d'un ou deux qui soient propres à conduire l'électricité. Il faut donc le transformer en braise, sinon son emploi sera plus nuisible qu'utile.

Relativement au pouvoir conducteur du charbon pour la chaleur, des expériences de M. Berzélius ont fait voir (*Traité du Chalumeau*) qu'elle est considérablement exaltée dans les charbons qui ont subi une température très-élevée, tels sont ceux qui échappent à la combustion dans les hauts-fourneaux, et que l'on retrouve parmi les laitiers. Ces charbons sont si bons conducteurs, que des morceaux longs de cinq ou six pouces, qu'on rougirait par un bout au chalumeau, ne tarderaient pas à s'échauffer au point qu'on ne pourrait toucher l'autre bout sans se brûler.

Cette dernière faculté est éminemment liée avec la combustibilité, et la contrarie. Élevez au rouge en un point la température d'un charbon mauvais conducteur, ce charbon continuera à brûler. Chauffez au rouge de même un charbon bon conducteur, et bientôt l'excès de température se propageant rapidement dans la masse, le point rougi se refroidira au point de s'éteindre. Pour une même qualité de bois, les charbons non rougis brûleront donc plus vite, tandis que les charbons rougis brûleront plus lentement et soutiendront le feu plus longtemps. Les charbons distillés sont généralement dans le premier cas, les charbons des meules sont plus près du second terme, quoique bien éloignés du maximum.

449. Mais on n'aurait qu'une idée incomplète de ce genre de propriétés, si on ne faisait entrer dans les considérations précédentes,

celles qui se rapportent à l'état du bois d'où le charbon provient. Les bois compactes donnent des charbons moins combustibles que les bois lâches. En effet, les vides que le charbon contient étant remplis d'air diminuent sa conductibilité pour la chaleur, et la masse conduit d'autant moins qu'elle est d'une texture plus lâche.

Il en résulte que les combustibles très légers et peu carbonisés donneront du charbon très-combustible. Tel est celui de chanvre ou de chènevotte; tels seront encore, mais à un moindre degré, la braise de boulanger et les charbons de bois blanc. Le charbon qui provient du vieux linge possède une telle combustibilité, que dans beaucoup de pays on s'en sert au lieu d'amadou. On en remplit une petite boîte en fer-blanc au dessus de laquelle on bat le briquet; les étincelles en ignition que celui-ci lance suffisent pour enflammer ce charbon; celui-ci sert à son tour à mettre le feu aux allumettes, pourvu qu'on ait soin d'activer la combustion en soufflant légèrement sur le point enflammé.

Les charbons de bois dur seront, au contraire, peu combustibles, et d'autant moins qu'ils auront éprouvé une température plus élevée. Les charbons de chêne, de hêtre, brûlent déjà moins bien que ceux de bois blanc; mais les charbons de buis, d'ébène brûlent encore bien moins aisément. Sous ce rapport, on remarque les charbons qui proviennent de matières organiques fusibles. Lorsqu'ils ont été soumis à une température très-élevée, ils ne brûlent qu'avec une extrême difficulté, et s'éteignent dès qu'on cesse de les chauffer, si on opère dans l'air.

Dans l'oxigène, tous ces charbons une fois allumés continuent à brûler; mais les combustions sont bien plus vives et bien plus rapides pour les charbons lâches et peu chauffés que pour les autres.

450. Abandonné à l'air, le charbon s'altère promptement; il absorbe l'humidité atmosphérique avec une rapidité telle, que le charbon ordinaire, au bout de quelques jours, contient déjà toute l'eau qu'il peut enlever à l'air. L'absorption est d'autant plus grande et d'autant plus rapide, que le charbon est moins serré dans sa texture; mais elle n'est pourtant jamais bien grande, et la température à laquelle la carbonisation s'est effectuée paraît avoir peu d'influence à cet égard. C'est ce que prouvent les expériences de M. Chevreusse.

D'après lui, 100 parties de charbon, placées dans de l'air saturé d'humidité, éprouvent les augmentations de poids suivantes :

	Charbon de peuplier non rougi.	*Id.* de peuplier rougi.	*Id.* de gaïac non rougi.	*Id.* de gaïac rougi.
1er jour.	0,176.	0,155.	0,058.	0,021
5e jour.	0,255.	0,250.	0,082.	0,040
30e jour.	0,255.	0,235.	0,119.	0,094

Il en résulte que, sur mille livres de charbon ordinaire qui n'aurait subi d'autre influence que celle de l'air, on n'aurait que deux ou trois livres d'eau; mais les résultats seront bien différents si on mouille le

charbon, car alors il peut absorber une quantité très-considérable de ce liquide.

D'après M. Chevreusse, les charbons précédents saturés d'eau par immersion, en prennent, pour cent parties :

Charbon de peuplier non rougi.	755
Id. de peuplier rougi.	482
Id. de gaïac non rougi.	77
Id. de gaïac rougi.	46

Pour le peuplier, comme on le voit, ces quantités sont énormes, et, bien qu'on vende ordinairement le charbon à la mesure, comme les plus pesants sont les plus estimés, l'acheteur ne doit établir son choix qu'après avoir vérifié si le charbon est sec. La présence de l'eau cause une double perte, en ce qu'on paie plus cher le charbon le plus lourd, et en ce qu'une partie de la chaleur produite est inutilement employée à évaporer cette eau.

Il est bien rare que les charbons du commerce ne contiennent pas de 8 à 12 p. 100 d'eau.

451. Outre cette altération que le charbon de bois éprouve promptement, il en est une autre qui ne se manifeste qu'à la longue, et qui devient quelquefois fatale aux grands approvisionnements de ce combustible. Conservé pendant longtemps, il devient très-friable, et à chaque fois qu'on le remue pour le transporter, il s'y forme beaucoup de poussier. Les charbons à tissu lâche sont plus altérables de cette manière que les charbons compactes. On attribue généralement cet effet à la cristallisation des sels contenus dans le charbon, qui produisent là un phénomène semblable à celui de la gelée ou des dissolutions de sulfate de soude sur les pierres de construction ; du moins est-il certain que des charbons imprégnés de dissolutions salines s'altèrent bien plus vite que les charbons ordinaires. Il est probable que cet effet serait prévenu en maintenant les magasins secs ; mais il est rare qu'on garde longtemps ce combustible avant d'en faire usage.

NOIR DE FUMÉE, ETC.

452. Le charbon végétal est employé comme couleur, et fournit diverses variétés de noir, le *noir de fumée*, le *noir de pêche*, le *noir d'Allemagne*, le *noir d'Espagne*, etc. Ces variétés de charbon sont dues au procédé de carbonisation ou à la nature de la substance carbonisée.

Les noirs d'Espagne, de vigne, de fusain, de pêche, sont dans ce dernier cas. Le noir de fusain est fait avec de jeunes branches de fusains. On place dans un creuset ou dans un cylindre de fonte des baguettes de ce bois ; on lute ce vase en ménageant quelques issues pour les gaz, et on le chauffe au rouge. Après le refroidissement, on retire les baguettes de charbon ; elles sont livrées dans cet état au commerce ; elles servent à dessiner après avoir été taillées comme des

crayons. Comme ce charbon est très-tendre, on lui donne quelquefois du corps en le plongeant dans du suif ou de la cire fondus.

Le noir de vigne est fait avec des sarments, celui de pêche avec les noyaux de ce fruit, celui d'Espagne avec des rognures de liége. Le premier et le dernier sont très-doux, très-fins, et ont des reflets bruns. Le second est plus dur, mais devient très-fin quand il est broyé, et donne des reflets bleuâtres ; ils se préparent comme le précédent.

Le noir d'Allemagne est tout à fait différent : on l'obtient en carbonisant un mélange de grappes de raisin, de lie de vin desséchée, de noyaux de pêche et de débris d'os ou de râpures d'ivoire en proportions variées, suivant qu'on désire donner au noir un reflet bleuâtre ou jaunâtre. Ce noir s'emploie dans l'imprimerie en taille-douce. Comme il renferme des sels solubles provenant de la lie de vin, il a besoin d'être lavé avant l'emploi.

453. Le noir de fumée est celui dont on fait la plus grande consommation ; sa formation est due à une circonstance facile à concevoir. Supposons un composé gazeux d'hydrogène et de carbone, mettons-le en contact avec une quantité d'oxigène qui puisse seulement transformer l'hydrogène en eau, et élevons la température ; il se formera de l'eau et le carbone se déposera : c'est à peu près ce qui se passe dans la fabrication du noir de fumée ; seulement au lieu d'employer des gaz carburés, on se sert de résine ou de houille, on les chauffe assez pour qu'elles donnent des gaz ou des vapeurs oléagineuses, et on soumet celles-ci à une combustion imparfaite. Le charbon se dépose en flocons légers.

L'appareil qu'on emploie à cet effet est très-simple quand on se sert de résine ou de goudron ; il se compose d'une chambre cylindrique dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle, percé d'un trou à son sommet, et servant à la fois de cheminée pendant la combustion et de râcloire lorsque l'opération est terminée. En effet, la base du cône ayant presque le diamètre de la chambre quand on le fait descendre, ses bords rasent les murs et détachent tout le noir de fumée qui s'y trouve déposé et qu'on ramasse ensuite sur le sol. Les murs de la chambre sont tapissés de peaux de mouton ou de toiles grossières, pour faciliter le dépôt des flocons. La combustion s'exécute dans un fourneau extérieur, dans le foyer duquel se place une marmite en fonte qui contient la résine ou le goudron destiné à fournir le noir de fumée. On chauffe la marmite, on enflamme les vapeurs, et l'opération marche d'elle-même. L'expérience apprend bien vite à connaître les dimensions qu'il convient de donner aux issues pour l'entrée ou la sortie de l'air (*pl.* 15, *fig.* 4).

454. Dans les environs de Sarrebruck on fabrique le noir de fumée au moyen de la combustion imparfaite de la houille. Ce noir est employé pour la marine, et en général pour tous les goudronnages qui n'exigent pas une couleur fine. Le procédé qu'on emploie est à la fois

simple et bien dirigé. Nous en empruntons la description au Mémoire de M. Duhamel fils. (*Ann. des Mines*, T. 10, no 55).

L'appareil se compose essentiellement d'un long canal incliné qui sert de foyer, d'une vaste chambre voûtée où se dépose d'abord le noir de fumée, d'une chambre plus petite où s'achève le dépôt, et dont les ouvertures règlent le tirage, enfin d'une dernière chambre placée au dessus de la précédente et servant de cheminée. Comme il y a dans cet appareil quelques parties qui exigent une construction attentive, nous allons le décrire en détail.

Pl. 15. *fig.* 5. A. Le foyer dont le sol est formé de briques ainsi que les côtés et la voûte. — O. Ciment d'argile et de paille hachée servant à empêcher l'écartement de la voûte. — B. Petits murs entourant les fossés C, destinés à recevoir le coke que l'on retire toutes les cinq heures du foyer. — D. Forte barre de fonte divisant l'orifice du foyer en deux portions presque égales. La supérieure est maçonnée en brique avec de l'argile pendant l'opération. — S. Chambre destinée à recevoir la majeure partie du noir de fumée; son sol doit être recouvert de briques posées à plat, et garanti de toute humidité par des canaux inférieurs et une couche de gravier placée sous les briques. — E. Trou pratiqué au milieu de la voûte; il est fermé par une pierre plate pendant l'opération, et ne s'ouvre que lorsqu'elle est finie, afin de rafraîchir la chambre S et le cabinet F. — G. et H. Deux trous pour le passage de la fumée dans le cabinet F. Il y en a deux semblables de chaque côté : le premier est plus élevé, afin qu'un homme puisse y passer. — I. Trou servant de communication aux fumées du cabinet dans la cheminée K, qui lui est supérieure; il y en a deux semblables. — L. Sac en canevas recouvrant chacun de ces trous ; il est soutenu verticalement à l'aide d'une corde, et retenu solidement autour de sa base reployée en dehors par des briques.

Fig. 6. Elévation de la façade antérieure d'un fourneau. On y remarque une fenêtre M par laquelle on entre dans cette galerie pour placer les sacs ou les éteindre quand ils prennent feu ; elle reste toujours ouverte pour le passage des vapeurs qui doivent être alors dégagées de tout le noir de fumée qu'elles contenaient d'abord.

Fig. 7. Coupe d'un fourneau en travers la chambre S. Dans cette figure, ainsi que dans la précédente, les mêmes lettres indiquent les mêmes objets que dans la fig. 5.

455. On emploie de la houille d'une nature peu collante, qui peut même être regardée comme une houille sèche. Elle s'extrait en gros quartiers cubiques ; mais avant de l'employer on est ordinairement obligé de la casser, avec des massues de fer, en morceaux gros au plus comme les deux poings. L'on en met dans chaque fourneau environ 7 kilog. (2 boisseaux) ; cependant ce n'est point une règle invariable, et l'on en emploie d'autant moins que la qualité est meilleure, c'est-à-dire qu'elle est plus collante : on en forme un petit tas

près de l'orifice du fourneau, comme on le voit dans la fig. 5. On y met le feu à l'aide d'un peu de bois sec; quand il est bien allumé on étend la houille embrasée, avec un long rable de fer, porté par un manche en bois, jusqu'au coude ou angle d'inclinaison du fourneau, ce qui fait une longueur de 16 décimètres; on la ramène aussitôt avec le même râble, et on forme un tas qui occupe la position qu'il avait d'abord. On renouvelle cette manipulation tous les quarts d'heure pendant environ cinq heures; alors la houille que l'on a employée est dépouillée de tout son bitume; elle est à l'état de coke, que l'on retire et qu'on fait tomber (à l'exception d'une petite quantité nécessaire pour allumer la nouvelle houille) dans la fosse pratiquée au devant et au dessous de l'orifice du fourneau, où on l'éteint avec de l'eau.

On recharge le fourneau d'une quantité de houille fraîche, égale à la première, et on continue l'opération de la même manière pendant vingt jours.

A mesure que se fait la combustion de la houille, les fumées passent dans le prolongement du fourneau, se rendent dans la grande voûte S, où elles déposent la plus grande partie du noir qu'elles contiennent; elles continuent leur cours par les arceaux GG, et les trous HH, pour occuper le cabinet F, où elles en laissent précipiter encore et s'élèvent ensuite dans la cheminée K par le trou I, pour se perdre dans l'atmosphère. Mais comme elles ne se dépouillent pas entièrement du noir de fumée qui s'échapperait avec elles, on recouvre, comme on l'a dit, le trou d'un sac formé d'une toile très-claire, qui sert de crible à la fumée.

On conçoit aisément que lorsque ce sac est tapissé intérieurement par une couche de noir de fumée, la circulation de l'air dans le fourneau, et par conséquent l'activité de la combustion de la houille se trouve ralentie; pour la ranimer le chauffeur saisit l'extrémité de la corde, imprime une secousse semblable à celle qu'on fait éprouver à un cordon de sonnette, et agite ainsi le sac pour le dépouiller du noir qui retombe au fond du cabinet.

Le procédé que nous venons de décrire paraît fort simple; il exige, cependant continuellement l'attention des ouvriers qui l'exécutent. Il faut que le feu ne soit ni trop actif ni trop lent; dans le premier cas les vapeurs trop échauffées, en passant à travers les sacs, les allument et les consument quelquefois; dans le second, le noir de fumée que l'on obtient est pesant, et par conséquent d'une médiocre ou même d'une mauvaise qualité.

On a remarqué que dans les grands vents le produit diminuait considérablement, mais il est alors d'une bonne qualité. Le contraire arrive pendant les pluies; le noir est plus abondant, mais la qualité est très-inférieure. Les fourneaux maçonnés à neuf procurent le même inconvénient que la pluie; il paraît donc que le noir de fumée se charge facilement de beaucoup d'humidité, qu'il la retient avec

une grande ténacité et que celle-ci facilite son agrégation. Dans une saison trop chaude la fabrication est trop lente; ce sont les temps secs et froids et les jours de gelée qui présentent le plus d'avantage.

La durée de chaque feu est de vingt à vingt-un jours ; on ne le laisse éteindre que pour recueillir le noir de fumée et faire les petites réparations nécessaires, ce qui peut exiger au plus deux ou trois jours.

456. Lorsque les fourneaux ont été en feu pendant vingt jours, il faut ramasser le noir de fumée renfermé dans les voûtes; pour cela, un ouvrier bouche avec des briques et de l'argile l'orifice du foyer. Un second ouvre les trous placés dans la partie supérieure de la voûte au milieu de sa longueur; un troisième ouvre les portes N, qui étaient restées fermées jusqu'alors, et entre dans la chambre S et le cabinet F, où il rassemble en un seul tas, avec un balai de bouleau, le noir de fumée qui y était déposé sur une épaisseur de 65 à 97 centimètres. Cette opération, qui a lieu immédiatement après que les fourneaux sont mis hors feu, est indispensable pour empêcher le noir de fumée de s'embraser spontanément au contact de l'air, à la manière des pyrophores.

Quand les voûtes se sont assez refroidies pour permettre d'y rester plus de temps, on enlève ce noir dont on remplit des sacs de toile, que l'on vide dans un magasin dont le sol est pavé, parce que, s'il était planchéié, il courrait risque d'être brûlé.

On tamise ensuite le noir de fumée; après quoi on en remplit des sacs qui ont à peu près 130 centimètres de hauteur et 28 centim. de diamètre. Pour y parvenir on ne jette d'abord du noir que jusqu'à 32 centim. de hauteur; une femme monte pieds nus dans le sac, foule cette substance, en tournant successivement et attirant vers elle les deux bords du sac qu'elle tient fortement avec ses deux mains; quand le noir est bien comprimé elle en descend, elle ajoute une quantité de noir égale à la première, et continue la même manœuvre, jusqu'à ce qu'il soit plein ; alors elle en coud l'ouverture le plus serré possible. Pour empêcher le noir de fumée de sortir par les mailles du sac, on délaie dans l'eau de la terre grasse bien douce, et on les frotte de cette substance avec une brosse à longs poils ou avec un pinceau volumineux. On se servait autrefois de goudron, mais on y a renoncé parce que cette matière était trop chère, et que les sacs se coupaient promptement ; on se sert avec succès d'une colle de farine un peu claire. On fait sécher sous des hangars les sacs enduits, on les porte au magasin, d'où ils ne sont enlevés que pour être vendus.

Un sac rempli de noir de fumée pèse de 44 à 56 kil. ; il y en a cependant dont le poids s'élève jusqu'à 70, mais cela est assez rare et dénote une mauvaise fabrication.

1000 kilog. de houille donnent, terme moyen, 33 kilog. de noir de fumée et de 4 à 500 kilog. de coke.

457. Le noir de fumée ordinaire est loin d'être du charbon pur. M. Braconnot qui en a fait l'analyse y a trouvé diverses matières, savoir :

Carbone.	79 1
Matière résineuse.	5,5
Matière bitumineuse.	1,7
Ulmine.	0,5
Sulfate d'ammoniaque.	5,3
Id. de potasse.	0.4
Id. de chaux.	0.8
Phosphate de chaux très-ferrugineux.	0,5
Chlorure de potassium.	*trace.*
Sable quartzeux.	0 6
Eau.	8,0
	100

M. Braconnot ne dit pas d'où provenait le noir de fumée qu'il a examiné, mais la présence de l'ammoniaque et celle de l'acide sulfurique indiquent que c'est du noir de houille et non du noir de résine. Quoi qu'il en soit, on voit que le noir de fumée ne serait pur qu'autant qu'après l'avoir délayé dans l'alcool, on le ferait digérer avec une dissolution de potasse pour enlever l'ulmine, la résine et le bitume, puis avec de l'acide hydrochlorique pour extraire les sels terreux. On le laverait ensuite à l'eau, et on le dessécherait.

La présence de l'eau, ainsi que celle des matières résineuse et bitumineuse, paraissent nuisibles dans quelques circonstances. Du moins est-il certain que beaucoup de lithographes trouvent que le noir de fumée qui fait la base de leur encre est amélioré par une calcination en vaisseaux clos.

Il ne faut pas confondre le noir de fumée avec la suie. Cette dernière est bien aussi le produit d'une combustion imparfaite, mais sa composition est pourtant très-différente.

La préparation du charbon végétal qu'on destine à la combustion est trop étendue et se rattache à trop d'arts importants pour être traitée ici. On la trouvera dans le chapitre suivant qui s'y trouve en grande partie consacré.

CHARBON ANIMAL.

458. Le charbon animal diffère à peine, en apparence, du charbon végétal par ses propriétés physiques ou chimiques, mais toutefois sur certains points ils sont loin de se ressembler. De même que le premier retient presque toujours de l'hydrogène, le second conserve obstinément une certaine quantité d'azote, qu'il est très-difficile d'en extraire entièrement et qu'on ne chasse qu'au moyen d'un feu de forge.

Le charbon animal jouit de la propriété singulière d'absorber complétement la couleur d'un grand nombre de solutions végétales ou animales, et de rendre parfaitement limpide et incolore l'eau qui en était chargée. Le charbon végétal partage jusqu'à un certain point cette propriété avec lui, mais il est bien éloigné d'en avoir l'énergie. Les premières observations à ce sujet datent de la fin du dernier

siècle. Elles sont dues à Lowitz, qui observa avec soin la propriété décolorante du charbon végétal, et qui essaya d'en faire quelques applications. De 1800 à 1811, on en fit un usage assez étendu à la décoloration des sirops bruts; mais en 1811, M. Figuier, pharmacien de Montpellier, montra que le charbon animal décolorait bien mieux; bien plus vite et bien plus sûrement, presque tous les liquides soumis à son action. Cette découverte fut promptement appliquée au raffinage du sucre, et forme maintenant un des procédés essentiels de cet art.

On peut juger de l'énergie décolorante du charbon animal par l'expérience suivante. Que l'on mette demi-litre de vin rouge dans un flacon, avec 30 ou 40 grammes de charbon animal; qu'on agite le tout pendant quelques minutes et qu'on jette le liquide sur un filtre, il passera tout aussi incolore que l'eau ordinaire. Le charbon végétal, ordinairement sans effet sur les solutions végétales colorées, peut néanmoins devenir décolorant lorsqu'il est préparé convenablement.

459. Il est nécessaire de joindre ici quelques observations générales. Lorsqu'on veut faire usage de charbon animal pour décolorer un liquide, on réussit mieux lorsque celui-ci est légèrement acide ou neutre que lorsqu'il est alcalin. Dans certains cas même, les liquides alcalins se colorent, au lieu de perdre leur teinte primitive. Ce dernier effet est dû à la présence d'une matière brune soluble dans les alcalis, qui se rencontre toujours dans les charbons organiques, quand ils n'ont pas été suffisamment chauffés. Cette matière ressemble beaucoup à l'*ulmine* et n'en diffère peut-être pas. Néanmoins cette remarque peut souffrir des exceptions, et l'on admet en effet, que les sirops de sucre se décolorent mieux quand ils sont alcalins que lorsqu'ils sont acides.

L'action du charbon animal sur les liquides colorés est ordinairement plus prompte à chaud qu'à froid. Aussi dans la plupart des cas, on porte à l'ébullition la liqueur qu'on veut décolorer, on y projette le charbon, on agite pendant quelques instants, puis on filtre. Il arrive souvent que si l'ébullition est prolongée, une partie de la matière colorante précipitée d'abord se redissout de nouveau, de telle sorte qu'en employant même une plus grande quantité de charbon, la décoloration est moins parfaite, si l'on dépasse le temps strictement nécessaire.

460. Il est difficile de rendre compte d'une manière satisfaisante du pouvoir décolorant que possède le charbon. La généralité de cet effet, qui se réalise sur une foule de substances organiques très-diverses en apparence, semblerait indiquer qu'il dépend d'une cause purement mécanique ou physique. Mais l'expérience suivante, due à M. Bussy, montre du moins que cette réaction est fortement influencée par les forces chimiques ordinaires, si elle ne doit pas leur être entièrement attribuée. Qu'on prenne une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique concentré, qu'on l'étende d'eau et qu'on l'agite

avec du charbon animal en quantité convenable, elle sera bientôt complétement décolorée. On peut alors laver à grande eau le charbon, sans en extraire la plus petite portion de sulfate d'indigo; les lavages se chargeront seulement de l'acide sulfurique libre. Si, au contraire, on met ce charbon en contact avec une dissolution de potasse, de soude ou d'ammoniaque, le sulfate d'indigo abandonnera tout à coup le charbon, et la liqueur filtrée offrira la teinte bleue qu'elle avait auparavant. Dans ce cas, et dans presque tous ceux où il produit son effet, le charbon animal semble jouer le rôle d'une base faible et se combine avec la matière colorante en augmentant de poids. Nous verrons plus tard en effet, que la plupart des matières colorantes présentent aussi les caractères propres aux acides faibles.

461. Quoi qu'il en soit des opinions qu'on peut se former sur le rôle du charbon animal, dans l'acte de la décoloration des liquides, il est quelques faits observés par M. Bussy qui pourront contribuer à éclaircir ce sujet et que nous devons consigner ici. Le charbon animal se prépare presque toujours au moyen des os de bœuf, de mouton ou de cheval. Il renferme donc les sels de chaux de ces os, et se compose à peu près de 10 centièmes de charbon azoté, de 2 centièmes de carbure ou siliciure de fer, et de 88 centièmes de phosphate ou carbonate de chaux mêlés d'un peu de sulfure de calcium ou de fer. Or, si l'on représente par 100 le pouvoir décolorant de 100 parties de ce charbon animal, et qu'ensuite on prenne les 10 parties de charbon pur qu'elles renferment, on trouvera que leur pouvoir décolorant n'est que de 50, en les essayant comparativement. D'un autre côté, on trouvera par de semblables essais que le phosphate de chaux des os, ainsi que le carbonate de chaux, n'ont pas la propriété de décolorer les liquides, d'où l'on voit que 100 parties de charbon pur, qui en représentent 1,000 de charbon brut, quant à la composition chimique, n'en représentent plus que 500, quand à l'effet décolorant; on ne peut rendre compte de ce fait pour le moment.

462. Le charbon animal du commerce est surtout sujet à varier de qualité, par une cuisson mal faite. Trop ou trop peu calciné, il est moins actif : dans le premier cas, parce qu'il est moins poreux ; dans le dernier, parce que la matière animale non détruite fait en quelque sorte vernis sur le charbon et l'empêche d'agir. Le meilleur de tous est celui qui a été calciné juste au point où toute la matière animale est détruite, mais pas davantage.

L'état de division du charbon est encore un point fort essentiel à considérer. Ainsi, le charbon qu'on obtient en calcinant un mélange de potasse et de matières animales dans la fabrication du bleu de Prusse et qui reste après le lessivage des résidus, jouit de la propriété décolorante à un degré que le charbon d'os ne peut jamais atteindre. A la vérité; ce charbon est pur, mais son pouvoir décolorant est dix fois plus énergique que celui du noir d'os brut, et par conséquent trois fois plus que celui du noir d'os purifié. Cette diffé-

rence peut provenir de l'état de division qui, dans le charbon de bleu de Prusse, s'obtient par une ségrégation chimique, et dans l'autre par des moyens mécaniques, le premier se trouvant, pour ainsi dire, réduit à l'état moléculaire, tandis que le second doit en être bien éloigné. Mais en outre il paraît qu'elle doit être attribuée en partie à ce que le charbon calciné avec de la potasse a été débarrassé de son azote par cette base et se trouve par là mieux carbonisé.

L'état de division paraît toutefois la condition essentielle d'où dérivent les propriétés du charbon animal. En effet, les charbons provenant de matières organiques pures décolorent peu. Ceux qui se sont trouvés, au contraire, mêlés de matières terreuses abondantes décolorent assez bien, et ceux qui ont été formés au milieu de matières salines fusibles sont encore meilleurs. Dans les premiers les molécules du charbon ont pu s'aggréger; aussi ces charbons sont-ils *brillants* et présentent-ils des lames évidemment continues. Dans les seconds les molécules du charbon n'ont pu se rapprocher qu'imparfaitement, en raison des substances terreuses qui les tenaient éloignées. Dans les troisièmes le même effet se reproduit, mais à un plus haut degré, à cause du mouvement continuel de la masse pâteuse, pendant la carbonisation. Les charbons de ces deux dernières classes sont toujours *ternes*, ce qui revient à dire qu'ils sont très-divisés.

MM. Bussy et Payen ont fait voir qu'on ôtait aux uns et qu'on donnait aux autres la propriété décolorante en les rendant *brillants* ou *ternes* par des modifications convenables dans la carbonisation. On savait déjà que le charbon de sang décolore peu, tandis que celui qui provient d'un mélange de potasse et de sang décolore le mieux possible. Le premier est brillant, le second est terne; le charbon d'os qui est terne décolore assez bien, mais il décolore à peine si les os ont été carbonisés au milieu d'une masse de gélatine. Ce charbon devient alors brillant par le dépôt que la gélatine y a laissé. Mais ne perdons pas de vue toutefois que l'action de la potasse ne se borne pas à un effet mécanique de ce genre. En s'emparant de l'azote pour former du cyanure de potassium, elle peut décupler le pouvoir décolorant du charbon des os, par exemple, ainsi que M. Bussy l'a prouvé.

465. On prendra du reste une idée précise de tous les effets que nous venons d'examiner en parcourant le tableau suivant extrait de l'excellent mémoire de M. de Bussy. (*Journ. de Pharm.*, t. 8, p. 257).

CHARBON employé toujours au poids d'un gramme.	Dissolution d'indigo décolorée (1)	Dissolution de mélasse décolorée.	Rapport (1) d'après l'indigo.	Rapport d'après la mélasse.
	gramm.	gramm.		
1° Charbon des os brut. . .	32	9	1.00	1,00
2° *Id.* d'huile végétale ou animale calcinée avec le phosphate de chaux artificiel.	64	17	2,00	1.90
3° Charbon d'os, lavé à l'acide hydrochlorique. . .	60	15	1,87	1,60
4° N° 3 calciné avec de la potasse.	1450	180	45.00	20,00
5° Noir de fumée calciné. .	128	30	4,00	3,30
6° N° 5 calciné avec la potasse.	550	90	15.20	10.60
7° Charbon du carbonate de soude décomposé par le phosphore.	380	80	12.00	8,80
8° *Id.* de l'acétate de potasse.	180	40	5,60	4.40
9° Fécule calcinée avec la potasse.	340	80	10.60	8,80
10° Albumine ou gélatine calc. avec la potasse.	1115	140	35,00	15,50
11° Sang calc. avec le phosphate de chaux.	380	90	12,00	10,00
12° *Id.* Calc. avec la craie .	570	100	18,00	11,00
13° *Id.* Calciné avec la potasse.	1600	180	50,00	20,00

Arrêtons-nous un moment sur les principales conséquences des faits renfermés dans ce tableau. La première et la plus frappante c'est que les rapports des pouvoirs décolorants mesurés par l'indigo ou la mélasse sont loin d'être identiques. M. Bussy remarque à ce sujet que plus une substance exige de charbon pour être décolorée, plus aussi le pouvoir décolorant des charbons parfaits tend à s'affaiblir, comparativement au charbon d'os ordinaire pris pour unité de mesure de cette énergie, dans tous les cas.

(1) La liqueur d'épreuve d'indigo contenait un millième de cette substance, de sorte que chaque gramme de liqueur décolorée représente un milligramme d'indigo absorbé par le charbon.

Un résultat non moins évident, c'est que le pouvoir décolorant est inhérent au carbone pur, puisque celui qui provient de la décomposition du carbonate de soude en jouit à un haut degré. Aussi, bien que nous ayons rassemblé tous les faits relatifs à la faculté décolorante du charbon dans cet article, il faut considérer cette propriété comme étant générale à toute espèce de charbon, pourvu qu'il réalise l'état de division qui se présente presque toujours dans le charbon d'os, dit *charbon animal*, et rarement dans les autres charbons.

En résumé on voit d'après tout ce qui vient d'être dit, 1° que la propriété décolorante est due au charbon; 2° qu'elle est modifiée néanmoins par la présence des sels terreux; 3° que le charbon agit en se combinant avec les matières colorantes; 4° que cette combinaison ne s'effectue qu'autant que le charbon est dans un état de division particulier dénoté par son aspect terne; 5° que cet état peut lui être donné par un mélange convenable de diverses matières minérales et particulièrement de potasse, au moment de la carbonisation, pourvu que ces matières soient en quantité suffisante pour empêcher le charbon de s'agglomérer.

464. On a dû chercher si le charbon animal qui avait servi à décolorer les sirops pourrait être employé de nouveau; mais les faits précédemment exposés montrent assez que ce n'est pas au moyen de la calcination que l'on pourrait y parvenir. Les matières colorantes et mucilagineuses du sucre entraînées par le charbon, laisseraient après la carbonisation un vernis qui détruirait totalement la faculté décolorante de celui-ci. On parvient toutefois à restaurer ce charbon, mais c'est en détruisant ces matières organiques à une basse température, comme l'a fait M. Payen. Ces matières étant susceptibles de fermenter, on rassemble le charbon en masse, on lui laisse éprouver la fermentation alcoolique, acétique et même putride, puis on le lave à grande eau. Enfin on le lessive avec un peu de dissolution de potasse et on le chauffe au rouge en vases clos. Il acquiert ainsi une propriété décolorante au moins égale à celle du charbon neuf.

Voyez pour de plus grands détails le mémoire de M. Bussy (*Journ. de Pharm.*, t. 8, p. 257); celui de M. Payen (*Journ. de Pharm.*, t. 8, p. 278), et le rapport de M. Pelletier sur le concours où ces deux mémoires ont été couronnés (*Journ. de Pharm.*, t. 8, p. 181).

465. La préparation du charbon animal se lie ordinairement à celle des produits ammoniacaux. La carbonisation s'opère alors dans des cylindres de fonte terminés à l'une de leurs extrémités par un tuyau de 3 pouces de diamètre qui débouche dans une longue série d'appareils réfrigérants. L'autre extrémité s'ouvre et se ferme à volonté, au moyen d'un disque mobile également en fonte. Ces cylindres sont placés horizontalement dans un fourneau. On les remplit d'os concassés, préalablement dégraissés, on porte la température au rouge, et on la maintient ainsi pendant trente-six heures. Au bout de ce temps,

on ouvre la porte, on retire le résidu qu'on enferme dans des étouffoirs, et on recharge les cylindres.

Le noir d'os ainsi préparé doit être ensuite divisé. Pour cela on le réduit en poudre grossière, et on achève de le diviser en le faisant passer dans des moulins à peu près semblables à ceux qu'on emploie pour moudre le blé.

Si l'on ne voulait pas recueillir les autres produits de la distillation des os, il faudrait ramener immédiatement sous le foyer le tuyau qui sert à leur dégagement. Ces produits se brûleraient, et l'on éviterait leur odeur désagréable tout en économisant le combustible.

Le noir d'os est quelquefois employé comme couleur; dans ce cas, il a besoin d'être mieux divisé. On en fait, avec de l'eau, une pâte liquide qu'on met dans un moulin à couleurs où on la broie pendant le temps nécessaire; cette pâte est mise ensuite dans des moules de terre où on la laisse sécher.

On se procure le *noir d'ivoire* par des procédés analogues.

La fabrication du charbon animal ne peut s'établir que dans le voisinage des grandes villes. Les os qu'on y applique proviennent soit de la viande de boucherie, et sont ramassés dans les rues par les chiffonniers, soit des abattoirs de chevaux, où ils sont rassemblés par les écarrisseurs. A Paris seul on fabrique 20,000 quintaux métriques de charbon animal par année. Cette quantité, qui suffit déjà et au delà aux besoins de nos fabriques, pourrait être facilement doublée, car on n'emploie que le tiers des os fournis par la consommation annuelle de cette ville. On voit que la fabrication du charbon animal est restreinte par la nature des choses, et qu'elle ne peut se développer qu'autant qu'on trouverait de nouveaux débouchés à ces produits.

466. On ne purifie jamais le charbon animal pour les besoins des arts; mais dans les laboratoires on est souvent dans le cas de le faire, de peur d'introduire des sels calcaires dans les liquides que l'on veut décolorer. Cette dépuration s'exécute en mettant le charbon animal dans une terrine, le délayant dans une petite quantité d'eau et y ajoutant par portions de l'acide hydrochlorique ordinaire. Lorsque l'effervescence occasionnée par le carbonate de chaux est passée, on s'assure que la liqueur est très-acide, et on laisse le tout en digestion pendant vingt-quatre heures. A cette époque, on étend d'eau, on jette le charbon sur une toile, et on le lave avec de l'eau bouillante à laquelle on ajoute $\frac{1}{10}$ d'acide hydrochlorique. On continue ces lavages, tant que l'eau acidule donne un précipité blanc par l'addition de l'ammoniaque. Lorsqu'elle cesse de produire cet effet, on est sûr que tout le phosphate de chaux est emporté, et l'on substitue de l'eau pure à l'eau acidulée, en continuant ce nouveau lavage jusqu'à ce que le papier de tournesol ne soit plus altéré par le liquide qui passe. Le charbon qui reste est pur; il peut servir de type pour évaluer le pouvoir décolorant des charbons du commerce et pour fixer leur prix, en se rappelant qu'il doit représenter trois fois son poids de ce même charbon, si ce dernier est de bonne qualité.

CHARBON DE SCHISTE.

467. Après avoir décrit le charbon animal, dont le principal emploi a pour but la clarification du sucre, il est nécessaire de dire quelque mots d'un nouveau charbon destiné à rivaliser avec lui, c'est le charbon de schiste.

On trouve à Menat, dans le département du Puy-de-Dôme, à dix lieues au nord-ouest de Clermont, un gisement de schiste bitumineux d'une superficie d'un quart de lieue carrée. Ce schiste est quelquefois à nu, quelquefois recouvert de terre végétale; il est placé dans une cavité formée par du gneiss, et se présente ordinairement en feuillets, quelquefois en masse considérable. On y rencontre des empreintes de poisson ou de divers végétaux.

La couleur de ce schiste est le gris, le gris noir ou le gris jaune. Il est léger, fragile, point élastique et facile à pulvériser. Il brûle avec flamme, et laisse pour résidu une cendre rouge ou rose, colorée par de l'oxide de fer et constituant un véritable tripoli. Récemment extrait ce schiste est humide, mais il est bientôt desséché par son séjour à l'air.

M. Bergounhioux, pharmacien de Clermont, eut l'heureuse idée d'essayer le pouvoir décolorant du charbon fourni par ce schiste et il le trouva égal sinon supérieur à celui du charbon d'os ordinaire. Il chercha alors à soumettre cette matière à une exploitation en grand et il parvint à l'obtenir à un prix si bas, qu'on a peine à concevoir que le charbon d'os puisse lutter avec avantage contre celui de schiste.

En effet les frais d'extraction sont presque nuls, puisqu'elle a lieu à ciel ouvert. Les frais de carbonisation sont aussi très-faibles, car celle-ci s'exécute par le même procédé que la carbonisation du bois en meules. Si on voulait carboniser le schiste en vaisseaux clos, on pourrait se servir du schiste lui-même comme combustible. Les produits provenant de la distillation seraient 1° un gaz propre à l'éclairage, 2° un bitume dont l'odeur n'est pas désagréable et qui sèche promptement à l'air. Je ne pense pas que ces produits puissent compenser les pertes occasionnées par la distillation, dans les circonstances où se trouve placé le schiste de Menat.

Par la carbonisation en meules, le schiste bitumineux laisse un résidu d'un beau noir mat, plus dur que le schiste lui-même, mais néanmoins facile à pulvériser, très-poreux d'ailleurs, et sous tous les rapports bien convenable à la clarification des liquides.

Le plus grave inconvénient, et peut être le seul que présente ce schiste, consiste dans la présence d'une assez grande quantité de bi-sulfure de fer en rognons incrustés dans le minerai. Il est essentiel de le séparer avec soin avant la carbonisation, car sans cela il passerait à l'état de protosulfure pendant cette opération, et l'on sait par les expériences de M. Payen que le protosulfure colore les dissolutions de sucre et qu'il conserve cette propriété même en présence d'une

grande quantité de charbon décolorant. On ne saurait donc porter trop de soin dans le triage des pyrites.

Tous les schistes ne sont pas propres à fournir un charbon décolorant. Il est probable qu'il faut une proportion convenable entre la masse minérale et la matière organique dont ils sont composés. Un excès de cette dernière donnerait un charbon brillant, et s'il y en avait trop peu la pâte argileuse envelopperait par trop le résidu charbonneux.

468. *Propriétés chimiques du carbone.* Après avoir examiné les variations que présente le carbone dans ses propriétés physiques, nous allons reprendre l'examen de ses propriétés chimiques.

Parmi les corps réputés non métalliques, le carbone fait évidemment exception, puisqu'il est à la fois bon conducteur de l'électricité et du calorique. Ces deux propriétés se constatent facilement. Pour cela on place les fragments de charbon qu'on veut employer dans un creuset, on remplit les vides de braise, on met un couvercle, on lute et on chauffe le creuset au rouge-blanc. Lorsqu'il est refroidi on retire le charbon. Nous avons déjà dit qu'il était alors bon conducteur de l'électricité et du calorique, mais quelques détails de plus sur le premier de ces points ne seront pas inutiles.

Si on prend une pile de 20 couples de 6 pouces de côté, et qu'on adapte à l'extrémité du conducteur deux petits cônes de charbon calciné, au moment où les pointes de ces cônes seront amenées au contact, il se produira une vive incandescence, dont l'éclat ne peut se comparer qu'à celui de la lumière solaire elle-même. Ce phénomène durera pendant quelques minutes, et ne cessera qu'à mesure que la pile perdra son pouvoir électrique. A la vérité, si les charbons sont dans l'air, ils brûleront et se consumeront ; mais en les rapprochant de temps en temps l'effet reparaîtra de nouveau. Cette belle expérience fut faite pour la première fois par M. Davy, au moyen d'une pile de 2000 couples; l'effet qu'il en obtint peut être regardé comme un des plus beaux phénomènes électriques. En effet, M. Arago ayant mesuré l'intensité de la lumière produite par une pile de 500 paires de 4 pouces de côté, appartenant à M. de la Rive, chimiste célèbre de Genève, trouva qu'elle était égale à celle de 500 bougies.

Dans l'air les effets se compliquent de la chaleur produite par la réunion des deux électricités et de celle qui provient de la combustion du charbon ; mais si on place les charbons dans le vide, l'intensité de la lumière est au moins égale à celle qui s'observe dans les cas précédents. Avec sa pile puissante M. Davy a même pu écarter peu à peu les charbons sans détruire la transmission du fluide électrique. Le courant, au lieu de suivre la ligne droite, s'est courbé, a produit un arc lumineux de 4 pouces de longueur, dont l'éclat était impossible à supporter.

En examinant de plus près ces phénomènes, on s'est aperçu que les charbons employés éprouvaient quelque altération. Celui qui trans-

met le fluide négatif se ronge, se creuse en cône, tandis que celui qui transmet le fluide positif se recouvre d'une croûte carbonacée, proportionnelle en épaisseur à la portion que l'autre pôle a perdue. Il y a donc là quelque chose qui indique un peu de volatilité dans le charbon, mais il reste bien incertain si cette volatilisation est due à la haute élévation de la température ou bien au transport du fluide électrique lui-même.

469. Nous avons déjà vu que le charbon, en brûlant dans l'oxigène ou l'air, donne naissance à de l'acide carbonique; nous verrons plus loin que dans certains cas cette combustion pourrait produire de l'oxide de carbone. La quantité de chaleur qui se développe dans cette circonstance mérite une grande attention, en raison des usages fréquents du charbon comme combustible. M. Despretz, qui l'a déterminée avec tous les soins convenables, a trouvé qu'un kilogramme de charbon produisait assez de chaleur pour porter à l'ébullition 79^{k},14 d'eau prise à 0°, ou bien pour fondre 104,2 kilog. de glace.

A la température ordinaire, l'oxigène ou l'air, abstraction faite de l'absorption que le charbon exerce sur eux, paraissent tout à fait sans action sur ce corps. On peut en citer une foule de preuves, mais une des plus curieuses c'est la parfaite conservation de l'encre des anciens, qui consistait en noir de fumée délayé dans de l'eau gommée. Cette encre a même résisté à toutes les influences de destruction qui se sont successivement exercées sur les manuscrits qu'on a trouvés à Herculanum.

Parmi les autres corps simples non métalliques, le soufre seul paraît capable de s'unir directement au carbone; il se produit en ce cas un composé que nous examinerons plus tard : c'est le sulfure de carbone. L'action n'a lieu qu'à une température rouge.

Il est facile d'après cela de prévoir dans beaucoup de cas l'action du charbon sur les composés que nous avons déjà étudiés. Elle sera nulle sur tous ceux qui ne renferment ni oxigène, ni soufre; dans le cas contraire elle pourra presque toujours s'exercer à une température plus ou moins élevée, et l'on en obtiendra des produits variables en raison de cette température.

L'eau est décomposée par le charbon à l'aide d'une chaleur rouge; il se produit un mélange d'acide carbonique, d'oxide de carbone, d'hydrogène et d'hydrogène demi-carboné en proportions très-variables. A froid, le charbon est sans action sur l'eau pure, mais il s'empare non-seulement des matières colorantes organiques qui peuvent s'y rencontrer, mais encore des matières qui s'y développent par suite de la corruption des corps organisés qui s'y trouvent mélangés ou dissous. Nous reviendrons sur ce sujet important. (*Voy.* EAUX MINÉRALES.)

Les acides chlorique, brômique et iodique sont rapidement décomposés par le charbon incandescent. Le chlore, le brôme ou l'iode sont mis à nu et il se forme de l'acide carbonique.

L'hydrure de soufre et l'acide hydrosulfurique, étant décomposables par la chaleur, donneraient avec le charbon du sulfure de carbone et de l'hydrogène carboné ou de l'hydrogène.

L'acide sulfureux à la chaleur rouge est transformé par le charbon, en soufre, oxide de carbone et sulfure de carbone.

L'acide sulfurique est décomposé par le charbon à la température de 100 ou 200°, en acide sulfureux et acide carbonique (140). Au rouge, les produits seraient différents et consisteraient en acide carbonique, oxide de carbone, soufre, sulfure de carbone, hydrogène carboné et acide hydrosulfurique.

L'acide nitrique est décomposé par le charbon à une température peu élevée. Il se forme du deutoxide d'azote, du protoxide d'azote et même de l'azote. La réaction est très-vive. Au rouge, on aurait de l'acide carbonique ou de l'oxide de carbone et de l'azote mis à nu. Il en serait de même avec l'acide nitreux.

Le protoxide et le deutoxide d'azote seraient l'un et l'autre décomposés par le charbon à la chaleur rouge. Mais le protoxide se décomposerait bien plus aisément que le deutoxide, car le charbon incandescent continue à brûler dans le premier de ces gaz, tandis qu'il s'éteint dans le second. Les produits seraient toujours de l'azote et de l'acide carbonique, ou de l'oxide de carbone selon les circonstances.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit au sujet des acides du phosphore et de l'arsenic (231,382).

Le charbon est sans action sur l'acide borique et sur l'acide silicique.

Ces phénomènes, faciles à concevoir, permettront dans beaucoup de cas de prévoir les réactions des composés dont nous allons nous occuper maintenant.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

470. L'hydrogène et le carbone se combinent en des proportions très-variées; et les composés ainsi produits offrent tous un haut degré d'intérêt, soit par leurs propriétés, soit par les applications qui en découlent, soit par leur formation dans certaines circonstances naturelles.

Ces composés jouent surtout un grand rôle dans l'éclairage et même dans le chauffage. Nous allons les étudier indépendamment de ces applications, qui seront examinées avec soin dans les chapitres suivants.

Parmi ces composés, il y en a deux qui sont gazeux, à la température ordinaire, six qui sont liquides et trois qui sont solides, dans la même circonstance. Ils sont, comme on voit, au nombre de onze. Très-probablement quelques-uns d'entre eux devront être réunis, mais le mode de combinaison qui existe dans ceux qui sont connus, annonce qu'on en découvrira d'autres.

Comme la nomenclature des carhures d'hydrogène est loin d'être en rapport avec leur compositiou, nous croyons nécessaire d'en offrir ici un tableau qui nous dirigera dans leur examen.

		Atomes de carbone.	Atomes d'hydrogène.
1 at. hydrogène demi-carboné	=	1	2
1 at. hydrogène carboné	=	2	2
1 at. carbure d'hydrogène	=	4	4
1 at. huile de roses	=	8	8
1 at. naphte	=	6	5
1 at. sesqui-carbure d'hydrog.	=	6	4
1 at. bi-carbure d'hydrogène.	=	6	3
1 at. huile douce de vin	=	4	4
1 at. essence de téréhenthine	=	10	8
1 at. pétrole	=	»	»
1 at. naphtaline	=	5	2

On remarque dans cette série trois composés, l'hydrogène carhuré, le carbure d'hydrogène et l'huile de roses, qui ont la même composition, mais dans lesquels le mode de condensation des molécules est essentiellement différent. Cette circonstance suffit pour donner à ces matières des propriétés tout à fait différentes aussi.

HYDROGÈNE DEMI-CARBONÉ OU PROTOCARBONÉ.

471. *Composition.* Lorsqu'on fait détoner un volume d'hydrogène demi-carhoné avec 3 vol. d'oxigène, il reste pour résidu 1 vol. d'acide carbonique et 1 vol. d'oxigène, qui représentent 1 vol. vapeur de carhone et 2 vol. d'oxigène; 1 vol. de ce gaz a donc disparu pour former de l'eau avec 2 vol. d'hydrogène. Le gaz hydrogène demi-carboné contient par conséquent :

1 at. carbone	= 37,66	ou bien	75,17
2 at. hydrogène	= 12,48		24,83
1 at. hydr. demi-carhoné	= 50,14		100,00

472. *Propriétés.* C'est un gaz incolore, insoluble dans l'eau, pesant spécifiquement 0,559. A l'approche d'un corps en combustion, il s'enflamme et brûle avec une flamme jaunâtre. Mêlé d'oxigène ou d'air, il détone fortement soit par l'étincelle électrique, soit par la chaleur. Il se forme de l'eau et de l'acide carhonique.

Le chlore agit sur lui d'une manière remarquable. A l'aide de la chaleur, il s'empare de son hydrogène et précipite le carhone; effet qu'il était facile de prévoir. A froid, l'action est nulle, si les gaz sont secs, soit qu'on laisse le mélange dans l'obscurité, soit qu'on le soumette à l'action de la lumière diffuse, ou même à celle plus puissante de la lumière solaire, directe. Si les gaz sont humides, l'effet est nul encore dans l'obscurité; mais sous l'influence solaire il se produit une réaction lente, l'eau se charge d'acide hydrochlorique, et il reste un résidu gazeux qui n'est que de l'acide carbonique,

si le chlore est en quantité convenable. L'expérience et le calcul montrent qu'il faut employer 4 vol. de chlore pour 1 d'hydrogène demi-carboné. En effet, l'eau est évidemment décomposée ainsi que le gaz carboné; elle doit fournir l'oxigène nécessaire pour transformer son carbone en acide carbonique, tandis que le chlore fait passer à l'état d'acide hydrochlorique l'hydrogène provenant de ces deux corps. Voici le calcul de la réaction :

Atomes employés.	*Atomes produits.*
4 at. chlore.	8 at. acide hydrochlorique.
1 at. hydrog. demi-carb.	1 at. acide carbonique.
2 at. eau.	

Il est évident que, si au lieu de 4 vol. de chlore on n'en employait que 3, il n'y aurait qu'un demi-volume d'oxigène fourni par l'eau ; et, au lieu d'acide carbonique, il se formerait de l'oxide de carbone. On remarque, en effet, que ce dernier gaz se produit toutes les fois que le gaz carboné est mêlé avec un peu moins de 4 fois son volume de chlore. On obtient alors un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone.

473. *Préparation et état naturel.* On ne connaît aucun moyen pour l'obtenir pur par des procédés chimiques ordinaires. Ce gaz se forme, à la vérité, lorsqu'on décompose les matières organiques par le feu ; il se forme encore lorsqu'on décompose l'eau par le charbon; mais dans tous ces cas, même après la purification du produit, il reste des mélanges variables d'oxide de carbone d'hydrogène et d'hydrogène demi-carboné. On en approche davantage en décomposant par le feu les carbures d'hydrogène; en ce cas le mélange obtenu ne renferme pas d'oxide de carbone, mais il contient toujours de l'hydrogène libre qu'on ne peut séparer de l'hydrogène demi-carboné.

Pour se procurer ce gaz on est donc réduit à le recueillir dans les marais ou les eaux stagnantes. Là il se forme naturellement par suite de la décomposition des matières organiques. Il suffit de remuer la vase pour voir des bulles de gaz s'échapper en bouillonnant. On les recueille au moyen de flacons renversés, remplis d'eau et munis de larges entonnoirs. Ce gaz est loin d'être pur; c'est un mélange d'oxigène, d'acide carbonique, d'azote et d'hydrogène demi-carboné. On le purifie en absorbant l'acide carbonique au moyen de la potasse, et l'oxigène par le phosphore. Quant à l'azote on ne peut le lui enlever, mais on en détermine la proportion en brûlant le gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxigène. Le résidu de la détonation, débarrassé de l'acide carbonique et de l'oxigène en excès, laisse l'azote pur. La proportion de ce gaz varie beaucoup ; elle est quelquefois de 2 ou 3 p. °/o, quelquefois de 6 ou 8. D'ailleurs une fois connue, il est facile d'en tenir compte, et elle n'influe en rien sur les propriétés du gaz hydrogène demi-carboné.

Ce gaz se forme encore dans beaucoup d'autres circonstances. On

remarque dans bien des lieux des sources continuelles de gaz enflammé ou du moins susceptible de l'être, et qui sont même mises à profit pour des usages domestiques, pour la cuisson des briques, de la chaux, etc. En Italie, on en observe de semblables sur la pente septentrionale des Apennins, à *Velleja*, *Pietramala*, *Barigazzo*, etc. Le gaz s'y dégage accompagné d'une matière boueuse imprégnée de sel marin ; de là les noms de *volcans boueux*, ou de *salzes* donnés à ces sources singulières. Elles ne paraissent pas avoir de rapport avec les phénomènes volcaniques, car on en observe dans les localités très-éloignées de tout volcan : en France, par exemple à Saint-Barthélemi, dans le département de l'Isère ; en Angleterre, près de Lancastre et de Bosely. On en cite aussi en Perse et au Mexique. Les circonstances suivantes peuvent donner quelques indices sur les causes qui déterminent la production de ce gaz dans le cas dont nous venons de nous occuper.

474. L'hydrogène demi-carboné se dégage, en effet, quelquefois lentement, quelquefois en grande abondance dans les mines de houille. Il se mêle à l'air atmosphérique contenu dans les galeries, et produit fréquemment des mélanges détonants, qui s'enflamment lorsque le mineur y pénètre muni de sa lampe. Il en résulte quelquefois des détonations désastreuses, et il n'est pas rare qu'elles occasionnent la mort d'un grand nombre d'ouvriers. Ceux-ci donnent à ce phénomène le nom de *feu terrou*, *grisou*, ou *brisou*. Ils s'aperçoivent du danger en observant la flamme de leur lampe, qui offre à sa pointe un élargissement d'autant plus sensible, et d'une couleur bleue d'autant plus foncée, que la quantité d'hydrogène carboné est plus grande. Lorsque le danger d'une détonation devient imminent, le mieux est de se coucher promptement sur le ventre et de regagner les parties saines de la mine sans quitter cette posture. Le principal danger de ces détonations provient de la dilatation et de la contraction subite de l'air au moment de l'explosion. Il en résulte un vent dont la vitesse est presque incalculable, et les malheureux qui se rencontrent sur son passage se trouvent lancés avec violence contre le sol ou les murs de la mine, où ils sont tués par le choc ou du moins horriblement fracassés.

475. A une époque où les phénomènes chimiques étaient encore mal connus, et surtout ceux qui concernent les gaz, les ouvriers attribuaient ces désastres à des filaments blanchâtres qu'ils voyaient voltiger dans l'intérieur de la mine. Ces filaments, semblables à des toiles d'araignée, étaient l'objet continuel de leur attention ; ils les saisissaient au passage, les écrasaient entre leurs mains et regardaient alors le danger comme passé. Cette sécurité a dû souvent leur être funeste, quoiqu'elle fût peut-être fondée sur des observations réelles. Les filaments n'existent probablement pas, mais comme le gaz est comprimé dans la houille et qu'il se dilate au moment où il en sort, il se refroidit et détermine une précipitation de vapeur d'eau, qui

forme un léger nuage blanchâtre. D'ailleurs les ouvriers ont pu être induits en erreur par une autre circonstance. Le pouvoir réfringent du gaz étant bien supérieur à celui de l'air, le courant occasionne une déviation de la lumière, semblable à celle qui a lieu à l'issue d'une cheminée au travers de la colonne d'air chaud qui en sort. Les ouvriers croyant briser ces filaments opéraient le mélange du gaz inflammable avec l'air, et la détonation était réellement retardée jusqu'au moment où l'atmosphère entière était formée d'un mélange détonant. Dans l'intervalle diverses causes pouvaient contribuer à l'assainissement de l'air, et venir confirmer ainsi un préjugé facile à concevoir, les gens peu éclairés cherchant toujours une cause évidemment matérielle aux effets qui les frappent.

Les mineurs avaient remarqué aussi que les galeries en cul-de-sac, dans lesquelles on n'avait pas pénétré depuis longtemps, étaient plus sujettes à renfermer un mélange détonant que celles dans lesquelles on travaillait d'une manière active. Pour purifier l'atmosphère ils y mettaient le feu. Un ouvrier, couvert de vêtements mouillés, armé d'un masque ayant des yeux en verre et muni d'une longue baguette à laquelle était fixée une torche, pénétrait dans la galerie et s'avançait à plat ventre en poussant la perche devant lui jusqu'à ce que la détonation s'effectuât. Rarement il était blessé, mais malgré cela on a peine à comprendre qu'on n'ait pas eu recours à une mèche d'artifice lancée dans la galerie et allumée au dehors de la mine, ou bien à une batterie de fusil dont on ferait partir la détente au moyen d'un fil convenablement prolongé. Il existe des mines dans le midi de la France où l'on procédait chaque jour à cette opération, il y a peu d'années, et où peut-être on le fait encore.

476. Aujourd'hui on emploie des méthodes plus sûres et moins dangereuses. La première est fondée sur l'emploi de fourneaux de tirage qui établissent un courant d'air continuel dans les galeries. La seconde consiste dans l'usage de *lampes de sûreté*, inventées par M. Davy, lampes qui permettent de pénétrer dans le mélange détonant sans crainte, et qui s'y éteignent sans l'enflammer. La troisième proposée récemment, et dont les effets sont moins assurés, repose sur la propriété qu'on croit avoir reconnue au chlorure de chaux de décomposer le gaz inflammable assez rapidement, ou du moins de l'absorber.

Examinons successivement chacun de ces moyens.

Les mines de houille, dites à *grisou*, sont en général celles qui fournissent une houille de bonne qualité, propre à la forge, collante, peu compacte et facile à briser. Le gaz inflammable qui s'en dégage s'y trouve tellement comprimé qu'il fait éclater à chaque instant les lamelles de la houille, et qu'il sort par les fentes qu'elle lui offre en produisant un léger frémissement; c'est ce que les mineurs appellent *friser* ou *souffler*. Quand la houille est recouverte d'eau on

voit les bulles de gaz se dégager rapidement et quelquefois en filets continus.

Dans ces sortes de mines la houille fraîchement extraite continue à émettre du gaz en telle abondance, qu'on peut l'enflammer à la surface des tonneaux qui la renferment lorsque ceux-ci arrivent au jour. Ceci explique pourquoi les éboulements augmentent le danger. La grande masse de houille qui se divise tout à coup émet un volume de gaz tel qu'on ne saurait trop prendre de précaution pour en éviter les effets. Aussi faut-il prendre des soins bien plus actifs quand la veine est puissante et que son toit feuilleté paraît ébouleux, de même que lorsqu'on rencontre des failles ou des resserrements de veine, parce qu'alors le charbon est brouillé, mêlé de terre ou de schiste, et a perdu la consistance qui préserve des éboulements.

477. Lorsqu'une mine est sujette au grisou, qu'elle se trouve en outre dans l'un des cas dont nous venons de faire mention, il faut redoubler de surveillance dans l'emploi des moyens préservatifs.

Le renouvellement de l'air, toujours nécessaire d'ailleurs, devient ici tout à fait indispensable si l'on veut se garantir des accidents les plus affreux. Ce renouvellement s'effectue par un moyen fort simple. La mine communique avec l'air extérieur au moyen de deux puits. A l'entrée de l'un d'eux on place un fourneau surmonté d'une cheminée élevée de 15 à 20 mètres. On allume du feu dans le fourneau et on ferme bien toutes les issues à l'air extérieur, afin que le foyer soit obligé de prendre dans le puits tout l'air nécessaire à la combustion. L'air qui passe par la cheminée, provenant tout entier de la mine, est remplacé à mesure par un volume d'air correspondant, qui s'y précipite du dehors par l'autre puits.

Comme l'hydrogène carboné est plus léger que l'air, il faut éviter dans les dispositions de l'aérage toutes celles qui auraient pour résultat de le forcer à descendre au dessous du point où il se dégage; il faut au contraire diriger l'appel de manière à mettre à profit sa force ascensionnelle et le faire toujours cheminer de bas en haut.

Lorsqu'une mine produit beaucoup de gaz, il faut disposer les déblais avec soin, de manière à laisser le moins possible d'espace vide dans les travaux, fermer avec attention toutes les issues dans les parties abandonnées ou non exploitées, et augmenter, en proportion du danger, le volume du fourneau d'appel, l'activité de son foyer, ainsi que la durée du feu.

Dans ce dernier cas il convient même de pousser les précautions plus loin. On conçoit qu'il pourrait arriver que le gaz inflammable, parvenant dans le fourneau et y prenant feu, communiquât l'inflammation jusque dans la mine, si la proportion du gaz était assez grande dans l'air de celle-ci. On prévient ce danger en disposant dans le tuyau qui fait communiquer le puits d'aérage avec le cendrier du fourneau quelques diaphragmes en toile métallique semblable, à celle qu'on emploie pour les lampes de sûreté.

La figure 16 de la planche 12 donnera une idée générale de ces diverses dispositions, qui peuvent varier à l'infini, sans conséquence, pourvu qu'on les subordonne toujours aux préceptes généraux qui précèdent.

478. L'emploi d'un bon système d'aérage ne doit pas dispenser de celui des lampes de sûreté. Nous allons en faire connaître en peu de mots le principe; nous décrirons ensuite en détail les précautions à prendre dans leur construction ainsi que dans leur usage, d'après le rapport publié par M. Baillet dans les *Ann. des Mines*, T. 10, p. 5.

L'examen chimique du gaz qui se dégage de la houille ayant prouvé qu'il était presque entièrement formé d'hydrogène demi-carboné, le problème de l'éclairage des mines se réduisait à trouver un moyen qui permît d'y porter de la lumière, sans produire l'inflammation du gaz. M. Davy, chargé de cette recherche par un comité formé en Angleterre, pour ce but d'humanité, songea d'abord à l'emploi de diverses matières phosphorescentes; mais il sentit bientôt que, dans l'état actuel de la science, la difficulté de se procurer ou de conserver ces matières, en rendrait l'emploi tout à fait illusoire pour la pratique.

Il rejeta aussi le moyen en usage alors dans ces sortes de mines. Ce moyen consistait à donner un mouvement de rotation rapide à une meule d'acier qui frottait sur des masses de pierres à fusil. Les étincelles détachées par ce frottement produisent bien une lumière suffisante, mais il faut consacrer un homme à ce travail, et d'ailleurs les étincelles peuvent enflammer aussi le gaz, quoique moins aisément que les lampes ordinaires.

Convaincu, par suite de ces réflexions, qu'il fallait en revenir au mode ordinaire d'éclairage, il chercha à le modifier de manière à mettre le mineur à l'abri du danger. Pour y parvenir, il fallait d'abord déterminer avec soin les circonstances qui peuvent produire ou prévenir l'inflammation du gaz.

Voici ce que M. Davy a observé relativement aux proportions d'air et de gaz inflammable, le mélange étant mis en contact avec une bougie allumée :

Gaz de la houille.	Air.	
1.	2.	le mélange brûle, sans détonation.
1.	3.	*Id.* *Id.*
1.	4.	*Id.* *Id.*
1.	6.	inflammation, légère détonation.
1.	7.	*Id.* détonation plus forte.
1.	8.	*Id.* *Id.*
1.	9 à 14.	*Id.* détonat. décroissante.
1.	15.	ne s'enflamme plus, la flamme de la bougie s'élargit.
1.	16 à 30.	*Id.* l'élargissement de la flamme de la bougie diminue graduellement.

Le mélange le plus détonant consiste donc en 1 de gaz et 7 ou 8

d'air. Par le calcul on trouverait environ 10 d'air, car ces 10 vol. en représentent 2 d'oxigène, qui sont précisément la quantité nécessaire pour transformer 1 vol. d'hydrogène demi-carboné en eau et en acide carbonique; mais le refroidissement occasionné par la présence de l'azote de l'air influe sans doute sur ces rapports.

Partant de la température de la flamme qui suffisait à l'inflammation des mélanges précédents, et abaissant graduellement la chaleur des corps plongés dans les mélanges détonants, M. Davy observa que l'on pouvait impunément y introduire un charbon rouge, mais ne donnant pas de flamme, ainsi qu'un morceau de fer rougi au feu. Le mélange ne s'enflammait point, d'où l'on voit que le gaz de la houille est un des moins combustibles, et peut-être le moins combustible de tous les gaz inflammables connus. En effet, l'oxide de carbone, le gaz hydrogène carboné, le gaz hydrogène et l'acide hydrosulfurique prennent tous feu sous l'influence du fer et du charbon rouges, même dans des circonstances moins favorables.

Certain que la combustion du gaz de la houille n'avait lieu que sous l'influence d'une température élevée, M. Davy comprit qu'elle ne s'effectuerait pas lorsque les circonstances extérieures pourraient déterminer le refroidissement prompt du mélange ; aussi ce dernier ne put-il jamais s'enflammer lorsqu'il était contenu dans des tubes étroits, d'un septième de pouce de diamètre, par exemple. Ce point démontré, il devenait évident que les tubes de métal produiraient mieux l'effet que les tubes de verre, et M. Davy s'assura, en effet, que des tubes d'un septième de pouce sur 2 pouces et demi de longueur, ne se laissaient point traverser par la flamme du gaz de la houille. Il essaya alors de raccourcir les tubes en diminuant leur diamètre, ainsi que l'indiquait le raisonnement, et il parvint à s'assurer que des plaques très-minces de métal percées de trous d'un centième de pouce, ou environ, ne pouvaient plus transmettre la flamme. De là, à l'emploi d'une toile ou gaze métallique, il n'y avait qu'un pas, et la découverte des lampes de sûreté se trouva désormais assurée.

479. En effet, supposons une lanterne ordinaire dont toutes les issues pour l'air, arrivant ou sortant, soient formées par des tubes métalliques très-étroits, ou par des lames métallique , parallèles et très-rapprochées, ou par des lames de métal criblées de trous très-fins, ou bie encore par une toile mé allique très-serrée; dans tous ces cas, le mélange détonant qui arrive dans la lanterne peut bien y prendre feu ; mais la flamme ne pourra jamais se communiquer au dehors ; elle s'éteindra en passant au travers des espaces étroits qui lui permettent seuls de communiquer avec l'air extérieur. Parmi tous ces appareils, le plus simple et le plus capable de résister aux chocs, aux détériorations dues à l'humidité, etc., est celui qui consiste en une simple lampe à huile, dont la flamme est renfermée dans un tuyau de toile métallique : c'est le seul en usage maintenant. En voici les avantages résumés avec beaucoup de clarté dans le rapport de

M. Baillet, qui offre des préceptes tirés d'une sage théorie ou d'une expérience déjà assez longue :

« Cette lampe, construite dans les dimensions et avec tous les soins indiqués plus loin, présente au mineur toute la sécurité désirable, et elle peut servir à l'éclairer sans danger dans toutes les galeries et dans toutes les excavations souterraines où il a à craindre la présence du gaz hydrogène carboné. Elle a l'avantage, quand le gaz ne se renouvelle pas et ne se mêle pas continuellement dans l'atmosphère de la mine, de le brûler peu à peu et d'en réduire la quantité au dessous de celle qui est nécessaire pour l'explosion.

» Lorsqu'au contraire ce gaz afflue sans cesse et avec une telle abondance qu'il ne peut être consumé assez vite, la lampe fournit des indices certains de l'état de l'air de la mine; elle signale le danger qu'il pourrait y avoir à y rester, et elle avertit ainsi le mineur du moment où il doit se retirer. Si le gaz inflammable commence à se mêler avec l'air ordinaire dans les plus petites proportions, son premier effet est d'augmenter la longueur et la grosseur de la flamme. Si ce gaz forme le douzième du volume de l'air, le cylindre se remplit d'une flamme bleue très-faible, au milieu de laquelle on distingue la flamme de la mèche. Si le gaz forme le sixième ou le cinquième du volume de l'air, la flamme de la mèche cesse d'être visible; elle se perd dans celle du gaz qui remplit le cylindre, et dont la lumière est assez éclatante. Enfin, si le gaz vient à former le tiers du volume de l'air, la lampe s'éteint tout à fait; mais les mineurs ne doivent pas attendre jusque là pour se retirer.

» Nous venons de dire que dès que l'air de la mine est devenu explosif, c'est-à-dire quand il contient un douzième ou un treizième de gaz hydrogène carboné, le cylindre de la lampe est à l'instant rempli de la flamme de ce gaz, et que la lumière de cette flamme augmente ensuite en intensité à mesure que la quantité du gaz augmente; les ouvriers doivent donc consulter continuellement cette indication: elle doit être leur sauvegarde et leur montrer s'ils doivent enfin quitter la mine, jusqu'à ce qu'on ait pu y faire arriver une plus grande masse d'air atmosphérique. »

480. Il semble qu'un appareil doué de tant de propriétés remarquables devait satisfaire son inventeur; mais tout en s'occupant de ses recherches sur la flamme, M. Davy avait eu l'occasion d'apercevoir un fait qui devint la source d'un perfectionnement fort curieux dans la construction des lampes de sûreté. Nous avons dit que le charbon rouge, que le fer rouge, ainsi que bien d'autres corps, ne déterminaient pas la combustion des mélanges détonants. Au premier abord, il semblerait que cette propriété devrait être générale, ce qui arriverait sans doute si on ne considérait que l'effet de la température; mais il existe quelques corps qui peuvent déjà, à la température ordinaire, déterminer l'inflammation des mélanges de gaz détonants en se réchauffant eux-mêmes jusqu'au rouge. Tel est sur-

tout le platine en éponge; le platine en fil ne produit bien cet effet que lorsqu'il a été primitivement chauffé lui-même; mais alors sa température se maintient, s'accroît même et suffit pour déterminer la détonation du gaz, si celui-ci offre un mélange en proportions convenables. Ainsi, une spirale en fil de platine qui restait obscure dans l'air ordinaire deviendra tout à coup incandescente dans un mélange détonant; d'où l'on voit que les toiles métalliques ne doivent pas être faites avec toute sorte de métaux. Le laiton et le fer sont les plus convenables, le platine et les métaux précieux doivent être généralement rejetés.

Nous avons dit que si le volume du gaz hydrogène carboné est le tiers de celui de l'air atmosphérique, la lampe s'éteint aussitôt; mais alors même elle offre aux mineurs une nouvelle ressource quand on a soin de placer dans l'intérieur du cylindre, au dessus ou autour de la mèche, plusieurs fils de platine tournés en spirale, dont l'épaisseur soit de trois dixièmes de millimètre environ. Ces fils de platine acquièrent bientôt et conservent un haut degré de chaleur, tant que la lampe brûle et consume le gaz hydrogène répandu dans l'air de la mine; mais dès que ce gaz affluant sans cesse vient à former le tiers du volume de l'air et à éteindre la flamme de la lampe, le platine tout à coup paraît lumineux et répand une lueur assez forte pour guider les mineurs pendant leur retraite.

Ce phénomène n'a plus lieu quand la proportion du gaz est telle qu'il forme les deux cinquièmes du volume de l'air; le platine cesse alors d'être en ignition, il perd peu à peu sa haute température, mais il la reprend de nouveau si l'on parvient assez tôt dans une partie de la mine où il y ait une plus grande proportion d'air atmosphérique. Le platine redevient bientôt rouge; il enflamme le gaz dans l'intérieur du cylindre, si le mélange d'air et de gaz est explosif, et le gaz enflammé rallume à son tour la mèche de la lampe. Ce moyen curieux de s'éclairer quand toutes les autres lumières s'éteignent, pourra quelquefois servir aux mineurs, soit pour se diriger dans les parties d'une mine dont ils ne connaissent pas les détours, soit pour se porter des secours mutuels, soit même pour juger par l'éclat du fil de l'état de l'air de la mine. Il serait donc à désirer que les maîtres mineurs et les chefs d'ateliers eussent des lampes garnies intérieurement de spirales en fil de platine

La spirale de fil de platine peut être suspendue à 4 ou 5 centimètres au dessus de la mèche, et, dans ce cas, elle doit être supportée par un gros fil en platine, en argent, en cuivre ou en fer, ajusté sur la plaque du porte mèche, de manière qu'on puisse l'enlever facilement quand il s'agit de nettoyer la lampe. La spirale de fil de platine peut aussi être placée au bas de la lampe, autour de la mèche (voy. fig. 19 et 20).

481. On a fait un reproche fondé aux lampes de sûreté. Elles

causent une perte de lumière d'un cinquième environ, en raison de la densité du tissu métallique qui emprisonne la flamme. On peut corriger ce défaut en plaçant derrière celle-ci un réflecteur ordinaire en étain (*fig.* 21). Ce réflecteur doit être enfermé dans la cage de toile métallique, soit afin qu'il remplisse mieux son but, soit afin qu'il serve lui-même à augmenter le pouvoir refroidissant de l'appareil.

482. Lorsque les mineurs ont besoin de travailler longtemps dans une mine dont l'atmosphère est explosive, on peut craindre que la combustion prolongée du gaz dans la lanterne n'échauffe la toile métallique du cylindre au point de l'altérer ou de la trouer. On prévient cet inconvénient en faisant usage d'une lampe à double cylindre, ou bien d'une lampe à simple enveloppe, dont les fils sont composés de deux ou de plusieurs fils tordus et tressés ensemble, ou bien encore d'une lampe dont le cylindre est en cuivre laminé, percé de très-petites ouvertures rectangulaires (*fig* 15), ou même enfin d'une lampe de sûreté ordinaire, dont le sommet est recouvert d'une seconde enveloppe (*fig.* 10), et qu'on place dans une lanterne ordinaire de verre ou de corne, dont on a enlevé la porte.

483. « La forme des lampes de sûreté peut être très-variée; mais celles qui sont représentées dans la planche 13, réunissent l'avantage de la solidité à celui d'une construction simple et peu dispendieuse. On y distingue trois parties principales : 1° le réservoir d'huile; 2° l'enveloppe imperméable à la flamme; 3° la cage qui sert à fixer l'enveloppe sur le réservoir et à la garantir de tout choc.

» *a* réservoir. Il est cylindrique, plus large que haut, afin que l'huile qu'il renferme soit moins éloignée de l'extrémité allumée de la mèche, et puisse l'alimenter facilement, même lorsqu'elle est presque entièrement consumée. Le fond supérieur de ce réservoir est percé d'une ouverture circulaire de 18 à 20 millimètres de diamètre, que recouvre la plaque horizontale du porte-mèche, et il est surmonté d'un anneau cylindrique *b*, dont la surface verticale intérieure est taillée en écrou.

» Ordinairement un tube extérieur *c* (*fig.* 1 et 2) sert à introduire l'huile dans le réservoir; son ouverture inférieure s'approche alors assez près du fond pour qu'elle soit toujours sous la surface de l'huile, même quand il n'en reste plus que quelques millimètres de hauteur; son orifice extérieur se ferme avec une vis en cuivre. Quelquefois on remplace ce tube droit par un tube recourbé en dedans du réservoir comme un siphon (*fig.* 3), afin qu'il reste toujours de l'huile au fond de ce tube, et qu'il n'y ait point de communication ouverte au dehors, même quand le bouchon est enlevé et qu'on verse l'huile dans la lampe; mais ce moyen n'empêcherait pas qu'une détonation dans l'intérieur de la cage ne chassât l'huile hors du siphon, et il faut

s'abstenir d'ouvrir le bouchon du réservoir, quand l'air de la mine est détonant. Il vaut mieux encore supprimer tout à fait ce tube extérieur, comme on le voit dans les *fig.* 10 et 11 : on verse l'huile par l'ouverture que recouvre la plaque horizontale du porte-mèche.

»Un tube *d* ouvert par les deux bouts est soudé sur le fond du réservoir et s'élève jusqu'au dessus de la plaque du porte-mèche qu'il traverse. Il est destiné à contenir une tige cylindrique *e* qui le remplit entièrement, et dont le bout supérieur est recourbé en forme de crochet pour servir à régler la mèche, l'élever, l'abaisser, la moucher ou l'éteindre. L'extrémité inférieure de cette tige est repliée à angle droit, afin qu'on puisse la placer et l'arrêter sur la languette ou plaque *f*, dont un bout est libre, et dont l'autre est soudé sous le réservoir.

»Un autre tube *g* traverse les deux fonds du réservoir, et il y est soudé hermétiquement; il sert au passage d'une tige à vis (*fig.* 17), qui tient la lanterne fermée et ne permet de l'ouvrir qu'avec la clef (*fig.* 16) qui convient à la tête de cette vis. Une plaque ou cache-entrée *u*, qui tourne sur un clou rivé, sert à boucher l'orifice de ce tube, et empêche la terre et la boue d'y entrer (fig. 11 et 15).

»Le porte-mèche *h* consiste en un petit tube vertical de 5 millimètres de diamètre, et de 30 millimètres de longueur; il est soudé au centre d'une plaque horizontale *i*, de 45 millimètres de diamètre. Il a sur le côté, un peu au dessous de son extrémité supérieure, une ouverture rectangulaire *k* pour y introduire à volonté le crochet qui sert à relever ou à noyer la mèche (voy. fig. 8 et 9.)

»484. L'enveloppe *l* en toile ou gaze métallique, qui contient cent quarante ouvertures par centimètre carré, a la forme d'un cylindre un peu conique, ce qui permet de la faire entrer dans la cage dont il va être parlé ci-après, et de l'en retirer plus facilement pour la brosser et la nettoyer.

» Sa hauteur est de 15 à 17 centimètres; son extrémité supérieure a 35 millimètres de diamètre et est fermée par un fond de la même toile; son extrémité inférieure a 38 ou 40 millimètres de diamètre. Elle est ouverte, et son bord *m* est replié en dehors, sur une largeur de 2 à 3 millimètres, comme on le voit fig. 6; ou, ce qui vaut mieux, ce bord inférieur est serré étroitement par un lien de fil de fer dans la gorge d'une rondelle ou virole de cuivre *n* (fig. 14). Cette virole a l'avantage de conserver la forme circulaire du bord inférieur de l'enveloppe, et elle empêche qu'on ne puisse enlever cette enveloppe ou cette cheminée sans diviser la cage.

»Les différentes dimensions que nous venons d'indiquer sont celles qui conviennent le mieux; car dans des cylindres plus grands la combustion du gaz inflammable échauffe beaucoup trop leur partie supérieure, et peut l'amener promptement à une forte chaleur rouge, d'où il arriverait que le tissu métallique serait altéré et troué en peu de temps et ne pourrait plus garantir de l'explosion.

» Il est bon, pour éviter cet inconvénient dans tous les cas, même dans les petits cylindres, de recouvrir le haut de l'enveloppe cylindrique par une seconde enveloppe *o*, longue de 3 à 4 centimètres et dont le fond est élevé de 12 à 15 millimètres au dessus du fond de la première.

» Les jointures de ces enveloppes doivent être doubles ou à bord repliés l'un sur l'autre, pour qu'il n'y ait aucune ouverture plus grande que les interstices du tissu ; il faut aussi que le bord de la seconde enveloppe soit cousu avec soin, afin qu'il reste toujours appliqué sur la première et ne puisse s'en séparer, même quand elle viendrait à être pliée ou déformée.

» Au lieu d'ajouter la seconde enveloppe en toile métallique dont on vient de parler, on peut adapter au sommet de l'enveloppe ou cheminée *l* un chapiteau cylindrique de cuivre *p*, de trois centimètres de longueur, et percé de trous aussi petits que les mailles de la toile métallique (fig. 6).

485. La cage *q* est composée de quatre, ou mieux, de cinq gros fils de fer, longs de 18 à 19 centimètres, fixés par leur bout inférieur sur le bord d'un anneau de cuivre *r*, et par leur autre bout sur une plaque de tôle *s*, de 7 à 8 centimètres de diamètre.

L'anneau *r* porte sur sa surface verticale extérieure quatre ou cinq pas de vis (fig. 7 et 14 *bis*).

La plaque *s* est assez large pour couvrir le cylindre et le réservoir, et empêcher que les gouttes d'eau qui peuvent tomber d'en haut ne pénètrent dans la lanterne et n'éteignent la lampe ; elle est munie d'un anneau et d'un crochet *t* pour qu'on puisse porter la lampe à la main, l'accrocher à la boutonnière de l'habit ou l'attacher où l'on veut.

On fait entrer le cylindre de toile métallique dans cette cage jusqu'à ce que son bord inférieur *m* ou la virole *n* sur laquelle ce bord est fixé soit en contact avec l'anneau *r*; cet anneau se visse ensuite dans l'écrou du réservoir, et il fixe ainsi en même temps la cage, le cylindre et le porte-mèche, et les maintient en place.

Quoique dans tout ce qui précède nous ayons emprunté presque textuellement les détails que nous venons de donner, à l'instruction rédigée par M. Baillet, nous ne saurions trop en recommander la lecture attentive aux personnes qui désirent de plus amples lumières sur ce sujet. Outre le caractère officiel de cet écrit, qui est déjà un garant de son exactitude, on en trouve un plus sûr dans la persévérance honorable avec laquelle depuis tant d'années M. Baillet s'occupe de tout ce qui a rapport au déplorable phénomène du feu grisou.

486. Nous avons indiqué plus haut l'emploi du chlorure de chaux comme un moyen de purifier l'air des mines. On l'a employé en Angleterre, à cet usage, et l'on a cru remarquer qu'il avait produit de bons effets. Pour s'en servir, on projette le soir dans la galerie à purifier quelques kilogrammes de chlorure de chaux bien préparé,

et il paraît qu'on peut, au moyen de cette précaution, absorber ou détruire tout le gaz inflammable qui se développe. Cette expérience demande à être confirmée, mais nous avons dû la signaler à l'attention des propriétaires de mines. Il leur est facile d'en faire l'essai, en recueillant quelques flacons de gaz inflammable et les soumettant, pendant quelques temps, à l'action de chlorure de chaux.

HYDROGÈNE CARBONÉ.

487. *Propriétés.* C'est un gaz sans couleur d'une odeur empyreumatique, peu soluble dans l'eau; il éteint les corps en combustion et s'enflamme au contact de l'air et d'une bougie allumée. Il brûle alors avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité est de 0,9852.

Une chaleur rouge le décompose en charbon qui se dépose en hydrogène demi-carboné ou hydrogène. Il en est de même de l'électricité. Une série d'étincelles longtemps prolongée le transforme en charbon et hydrogène.

Mêlé d'oxigène ou d'air, il détone soit par l'étincelle électrique, soit à l'approche d'un corps en combustion. Il en résulte de l'eau et de l'acide carbonique. Le soufre au rouge naissant en précipite le carbone et donne naissance à de l'acide hydrosulfurique.

Le chlore agit d'une manière variée sur ce gaz. Si l'on mêle 2 vol. de chlore et 1 d'hydrogène carboné, et que le mélange soit exposé à l'action des rayons solaires ou à celle d'une bougie allumée, il détone en produisant à la fois de l'acide hydrochlorique et un dépôt de charbon. Si au contraire le mélange est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène carboné, qu'on l'abandonne à lui-même à l'obscurité ou la lumière diffuse, sans en élever la température, les deux gaz se combineront tout à coup et produiront un composé d'apparence huileuse, dans lequel se retrouvent les deux gaz dans les proportions citées. C'est une espèce d'éther dont nous nous occuperons plus tard. Enfin si cet éther lui-même est mis en contact avec un excès de chlore sous l'influence solaire, il se produit du gaz hydrochlorique et du chlorure de carbone.

L'iode produit aussi une espèce d'éther avec ce gaz, mais seulement sous l'influence des rayons solaires assez longtemps prolongée. Les deux corps finissent par se combiner, sans autre réaction.

L'hydrogène carboné est sans action sur les couleurs. Il joue cependant le rôle d'une base puissante. Il neutralise parfaitement les propriétés des acides les plus forts, tels que les acides sulfurique, hydrochlorique, hydriodique, acétique, etc. Il forme avec la plupart d'entre eux des combinaisons parfaitement neutres, quoique très-riches en acide, que nous étudierons plus tard.

Ordinairement les combinaisons de ce genre, connues sous le nom d'*éthers*, ne se produisent que dans des circonstances particulières; mais l'acide sulfurique peut s'unir directement au gaz hydrogène

carboné, lorsqu'il est concentré. M. Faraday a vu en effet que l'acide sulfurique concentré, mis en contact avec ce gaz, l'absorbe promptement, de manière qu'en dix-huit jours, il en a condensé 85 fois son volume en perdant une partie de sa capacité de saturation. Cet acide est le seul qui puisse ainsi se combiner directement avec lui.

488. *Composition.* Il est formé de :

2 at. carbone. .	= 75.33	ou bien	85,80
2 at. hydrogène.	= 12.48		14.20
1 at. hydr. carboné	= 87,81		100,00

C'est-à-dire de 2 vol. de vapeur de carbone et 2 vol. d'hydrogène condensés en un seul ; ce que l'on démontre aisément en faisant détoner 1 vol d'hydrogène carboné et 5 vol. d'oxigène dans un eudiomètre à mercure, au moyen de l'étincelle électrique. Il reste 4 vol. d'un résidu composé d'acide carbonique et d'oxigène. Comme l'acide carbonique représente un volume d'oxigène égal au sien, il manque 1 vol. de l'oxigène employé, qui en formant de l'eau a dû absorber 2 vol. d'hydrogène. En outre, dans le résidu de la détonation, la potasse produit une absorption égale à 2 vol. C'est de l'acide carbonique, ce qui représente aussi 2 vol. de vapeur de carbone. Le volume d'hydrogène carboné employé se compose donc de 2 vol. d'hydrogène et de 2 vol. de vapeur de carbone condensés en un seul.

489. *Préparation.* Elle est fort simple. On prend une partie d'alcool et trois et demie d'acide sulfurique concentré en poids. On introduit l'alcool dans une cornue en verre, on ajoute peu à peu l'acide sulfurique en agitant à chaque addition pour éviter un dégagement de chaleur trop brusque. On adapte à la cornue un tube recourbé qui va plonger dans l'eau. On met la cornue sur un fourneau, et on la chauffe jusqu'à ce que le liquide soit en ébullition. A cette époque l'hydrogène carboné se dégage, on le recueille dans des flacons pleins d'eau. La liqueur qui s'était peu colorée d'abord, prend ensuite peu à peu, une teinte brune, et quand l'opération touche à sa fin le gaz carboné qui se dégage est mêlé de beaucoup d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Bientôt il se forme des vapeurs blanches qui accompagnent les gaz ; la liqueur que contient la cornue noircit, se boursoufle et s'élance au travers du tube si on n'a soin d'enlever l'appareil et de le soustraire à l'action du feu.

Ces divers phénomènes sont assez bien représentés par une théorie qu'il faudra pourtant modifier beaucoup, par la suite, dans ses détails. L'alcool est formé d'eau et d'hydrogène carboné, un atôme de chaque. L'acide sulfurique employé s'empare de l'eau et met l'hydrogène carboné en liberté, dans les premiers instants de l'opération. Peu à peu, à mesure que l'alcool se détruit, le point d'ébullition du mélange s'élève, et il arrive une époque où l'hydrogène carboné naissant décompose l'acide sulfurique, produit de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et un dépôt de charbon. Cette réac-

tion finit par devenir très-vive, de là le boursouflement du liquide qui termine l'opération.

Il se forme encore divers produits qu'on a regardés comme accidentels, savoir : un peu d'éther sulfurique, de l'huile douce de vin et du bi-sulfate d'hydrogène carboné (acide sulfovinique). Les deux premiers étant volatils accompagnent le gaz, le troisième se détruit ou se retrouve dans la cornue.

En étudiant l'éther sulfurique nous reviendrons sur ces phénomènes. Voyons pour le moment comment on débarrasse l'hydrogène carboné des diverses matières auxquelles il est mêlé. Il renferme de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'éther sulfurique et de l'huile douce de vin. Au moyen d'une forte dissolution de potasse on enlève les deux acides. Ensuite en agitant le gaz avec un peu d'alcool faible, on condense la vapeur d'éther ainsi que celle d'huile douce de vin qui y sont solubles. Enfin, le gaz, agité avec un peu d'eau pour le débarrasser de la vapeur alcoolique, peut être considéré comme pur.

490. *Usages.* Ils sont nuls à l'état de pureté. Mais on peut dire que ce corps en a de très-nombreux sous diverses formes.

Mêlé de divers carbures d'hydrogène, il entre dans les gaz employés à l'éclairage. Combiné avec l'eau, il produit l'alcool et l'éther sulfurique ; avec divers acides, il produit les éthers composés et peut être même les diverses espèces de sucre en se combinant avec l'acide carbonique. Quoiqu'il en soit ce corps est un de ceux qui jouent un rôle important et fréquent dans la chimie organique, et nous aurons à chaque instant besoin d'en rappeler les propriétés lorsque nous nous occuperons de cette partie de la science.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

491. Outre les deux gaz que nous venons de décrire, l'hydrogène forme avec le carbone diverses combinaisons que nous allons étudier avec soin, les unes ayant des applications directes à l'art de l'éclairage, les autres devant nous servir plus tard pour expliquer beaucoup de phénomènes dignes d'attention.

492. *Carbure d'hydrogène.* C'est, comme on voit, le nom de l'hydrogène carboné renversé. En effet, la substance que nous allons examiner possède la même composition avec des propriétés différentes. Le carbure d'hydrogène contient :

4 at. hydrogène	=	24,96	ou bien	14,20
4 at. carbone	=	150,66		85,80
1 at. carbure	=	175,62	.	100,00

c'est-à-dire que ce corps est formé de 4 vol. d'hydrogène et de 4 vol. de vapeur de carbone condensés en un seul. C'est du gaz hydrogène carboné dont la condensation serait double de celle qu'il possède habituellement.

Ce corps est liquide à — 18° c. ; il est sans couleur ; sa densité est

de 0,627, à la température de 12° c. C'est le plus léger des liquides connus. A la pression ordinaire, il entre en ébullition à quelques degrés au-dessous de 0, et produit un gaz qu'on peut recevoir et conserver sur le mercure. Ce gaz est incolore; sa densité est de 1,9264 ou à peu près double de celle du gaz hydrogène carboné.

Ce gaz ou cette vapeur est peu soluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool qui l'abandonne quand on étend d'eau la dissolution. Le gaz se dégage alors avec une vive effervescence. L'huile d'olive en dissout environ six fois son volume. Les alcalis sont sans action sur lui; il en est de même de l'acide hydrochlorique.

L'acide sulfurique, au contraire, en absorbe beaucoup, environ cent fois son volume, avec production de chaleur et en se colorant en brun. Mais il ne se produit pas d'acide sulfureux. Par l'addition de l'eau, cet acide se trouble, mais ne laisse dégager aucun gaz. Il s'est formé là une combinaison réelle entre l'acide et le carbure, l'acide ayant perdu une partie de sa capacité de saturation.

Le chlore forme avec ce composé deux combinaisons distinctes. La première contenant volumes égaux de chlore et de carbure gazeux, se produit rapidement avec dégagement de chaleur dès qu'on mêle les deux gaz. Elle a une apparence huileuse. Exposée à l'action directe des rayons solaires dans une atmosphère de chlore, elle se transforme en acide hydrochlorique et en un composé visqueux qui renferme aussi du chlore, de l'hydrogène et du carbone. Il ne se produit pas de chlorure de carbone, d'où l'on voit que le carbure, tout en agissant d'une manière analogue à l'hydrogène carboné, donne néanmoins des composés bien différents par leurs proportions.

Au contact de l'air et d'un corps enflammé le carbure en vapeur prend feu, brûle avec une flamme brillante et se transforme en eau et en acide carbonique. Mêlé d'un excès d'oxigène, il détone au moyen d'une étincelle électrique. Chaque volume de vapeur en exige 6 d'oxigène et donne naissance à 4 vol. d'acide carbonique, ce qui montre que 2 vol. d'oxigène ont été employés à former de l'eau. La vapeur était donc formée de 4 vol. d'hydrogène et de 4 vol. de vapeur de carbone, comme on l'a établi plus haut.

SESQUI-CARBURE D'HYDROGÈNE.

495. Il est liquide, même à 18° au dessous de 0°; sa densité est égale à 0,86, à 15° c. Il ne bout qu'à 85° c. La densité de sa vapeur est d'environ 2,96; elle ne devrait être que de 2,807. Ce composé ne diffère du suivant, par ses réactions, qu'en ce que l'acide sulfurique agit fortement sur lui en dégageant beaucoup de chaleur. Il se produit un acide noir, épais, et un liquide jaune plus léger, sur lequel l'acide sulfurique n'a pas d'action à la température ordinaire.

Le sesqui-carbure d'hydrogène doit contenir :

6 at. carbone	=	225,99	ou bien 90,02
4 at. hydrogène	=	25,96	9,98
1 at. sesqui-carbure	=	251,95	100,00

BI-CARBURE D'HYDROGÈNE.

494. A la température ordinaire, c'est un liquide sans couleur, transparent, d'une odeur empyreumatique, mais qui rappelle celle des amandes. Sa densité à 15°5 est de 0.85. Refroidi à 0°, il cristallise et quand on l'amène à 18°, il devient fragile, pulvérulent, et à peu près de la dureté du sucre. Il fond à 5°,5, et bout à 85°5. La densité de sa vapeur est de 2,752; on aurait dû trouver 2,738 seulement, mais la différence n'est pas bien grande.

Ce corps ne conduit pas l'électricité; il est décomposé par une chaleur rouge en carbone et hydrogène demi-carboné. A l'approche d'un corps en combustion, il prend feu et brûle avec une flamme brillante, mais très-fuligineuse. Mis en contact avec l'oxigène, il fournit assez de vapeur pour constituer avec ce gaz un mélange très-détonant.

Le chlore, introduit dans une cornue avec le bi-carbure d'hydrogène, n'exerce sur lui qu'une faible action jusqu'au moment où le mélange est placé à la lumière solaire; il se forme alors des fumées épaisses sans production de beaucoup de chaleur. On obtient beaucoup d'acide hydrochlorique et deux autres substances, l'une solide et cristallisée, l'autre liquide, épaisse et dense; aucune des deux n'est soluble dans l'eau, mais elles le sont dans l'alcool; la substance liquide promptement, celle qui est solide plus difficilement; elles paraissent être des composés triples de chlore, de carbone et d'hydrogène.

L'iode, le potassium, les solutions alcalines ou leurs carbonates n'exercent aucune action sur le bi-carbure.

L'acide nitrique l'attaque très-lentement; il paraît qu'il se forme de l'acide hydrocyanique. La matière lavée semble n'avoir éprouvé que peu ou point de changement.

L'acide sulfurique, mêlé avec le bi-carbure sur le mercure, n'exerce sur lui qu'une action modérée. La chaleur dégagée n'est point sensible, le mélange ne noircit pas, et il ne se forme pas d'acide sulfureux; mais l'acide est devenu d'une légère couleur jaune, et on voit surnager sur sa surface un liquide incolore qui paraît être le résultat de l'action. Celui-ci n'est point affecté par l'eau ni par une plus grande quantité d'acide sulfurique, et se solidifie à environ 1°. Il est plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool, d'où il est précipité par un peu d'eau; mais une grande quantité le redissout entièrement.

Le bi-carbure d'hydrogène est composé de :

6 at. carbone	= 225,99	ou bien	92,35
3 at. hydrogène	= 18.72		7,65
1 at. bi-carbure	= 244,71		100,00

495. *Préparation.* Tous ces carbures d'hydrogène ont été découverts par M. Faraday, à qui nous avons emprunté les détails qui

précédent, ainsi que ceux qui vont suivre. On les obtient en décomposant l'huile par la chaleur dans la fabrication du gaz de l'éclairage. A l'ordinaire, ces corps restent en vapeur dans le gaz, et contribuent à donner beaucoup d'éclat à sa flamme; mais quand on vient à comprimer le gaz à 30 atmosphères, ainsi qu'on le fait pour l'éclairage portatif, ces composés se condensent et prennent la forme liquide; on peut alors les extraire du récipient.

Lorsqu'on ouvre la soupape qui est adaptée à ce vase, il en sort d'abord beaucoup d'eau, puis un liquide oléagineux qui bouillonne au premier moment avec une vive effervescence, due sans doute au dégagement de quelque gaz dont il était saturé. Mille pieds cubes de bon gaz, fournissent environ quatre litres de ce liquide, qui renferme les trois carbures précédemment étudiés. Ce liquide est tantôt transparent et sans couleur, tantôt opalescent, jaune ou brun par transmission, et verdâtre par réflexion. Il a l'odeur du gaz de l'huile. Il bout à la température ordinaire, mais perd bientôt cette propriété.

En soumettant ce liquide à une légère chaleur, celle de la main par exemple, et faisant passer les produits au travers d'un tube refroidi à — 18° c., la vapeur formée se condense presque en entier, prend la forme liquide et la conserve à cette température. C'est le *carbure d'hydrogène*. Dans cette opération il ne faut pas dépasser la température de 35 ou 36°. On retire en carbure d'hydrogène à peu près le dixième du liquide employé.

En continuant la distillation, le point d'ébullition du résidu s'élève peu à peu; on met à part toutes les portions volatilisées avant la température de 80° c. Ces portions sont des mélanges qu'il faut reprendre et traiter comme le liquide primitif. Une fois qu'on est arrivé à 80° c., on recueille à part tout ce qui se condense jusqu'à ce que le point d'ébullition soit parvenu à 90°. Entre ces deux termes il s'est volatilisé environ la moitié du liquide total. Le résidu est insignifiant.

La portion recueillie entre 80 et 90° c. est soumise à un froid de — 18°; elle se solidifie en grande partie. On introduit du papier joseph dans l'éprouvette qui la contient, on le comprime avec un tube pour enlever toutes les parties liquides, enfin on soumet le résidu solide à l'action d'une presse puissante, entre des papiers refroidis à — 18°, et en ayant soin que les pièces voisines de la matière soient elles-mêmes refroidies à cette température. Le *by-carbure d'hydrogène* reste dans les papiers sous forme solide. On n'a plus qu'à le sécher en le distillant sur de la chaux vive.

Si au lieu d'imbiber la partie liquide à — 18, on la décante, on aura le *sesqui-carbure d'hydrogène*. A la vérité, il sera saturé de bi-carbure pour cette basse température, mais on ne connaît aucun moyen de séparer ces deux corps. On l'obtiendrait de même en traitant par l'alcool chaud, les papiers employés dans l'expérience pré-

cédente. Ce véhicule dissoudrait le sesqui-carbure que l'on précipiterait ensuite par l'eau.

496. Il paraît que ces trois corps. en diverses proportions, forment à eux seuls le liquide condensé par la pression, abstraction faite d'un ou deux centièmes d'huile peu altérée, entraînée probablement par les gaz au moment de la décomposition. On peut se faire une idée approchée des proportions relatives de ces corps dans l'exemple suivant :

M. Faraday a pris 100 parties de liquide à 14° 4, il les a soumises à la distillation, en tenant note de la perte éprouvée par chaque élévation de 5°,5 dans le point d'ébullition. Voici les résultats qu'il a obtenus.

Température résidu.	successives.		Nature du produit condensé.
21°,1	1,1	7,7	carbure d'hydrogène pour la plus grande partie.
26,6	1,9		
32,2	2,2		
37,7	2,5		
43,3	2,4	21,3	mélanges des trois carbures.
48,8	3,1		
54,4	2,9		
60,0	3,2		
65,5	3,1		
71,1	3,2		
76,7	3,4		
85,2	15,7	55,2	sesqui-carbure et bi-carbure mélangés.
87,8	23,4		
93,3	16,1		
98,9	7,4	12,4	sesqui-carbure, bi-carbure et probablement huile.
104.4	3,7		
110,0	1,3		
121,0	3,4	—	Ce dernier produit ne se volatilise qu'après avoir subi une légère altération.
	100,0		

Nous reviendrons plus loin sur le rôle que ces corps jouent dans l'éclairage au gaz de l'huile, et même peut-être dans celui qui provient du charbon de terre.

HUILE OU ESSENCE DE ROSES.

497. Cette substance précieuse n'avait jamais été soumise à un examen attentif lorsque M. Th. de Saussure en fit l'analyse, étudia quelques-unes de ses propriétés, et rencontra un des premiers exemples de deux corps doués de propriétés différentes, quoique ayant la même composition. Ce résultat remarquable a été récemment appuyé par des faits analogues, qui ouvrent à la chimie une route nouvelle et probablement très-féconde.

L'huile de roses du commerce est formée de deux substances huileuses mélangées. L'une d'elles est liquide, l'autre solide à la température ordinaire. M. Th. de Saussure les sépare soit par expression, entre des doubles de papier joseph qui s'imbibe de l'huile liquide et laisse en résidu l'huile solide, soit au moyen de l'alcool d'une densité de 0,8 qui dissout à peine l'huile solide à la température ordinaire et qui se charge de l'huile liquide.

L'huile solide est composée de :

Carbone. . .	85,45
Hydrogène. .	14,55
	100,00

Elle a donc la même composition que l'hydrogène carboné ordinaire.

Ses propriétés sont peu connues. Elle est solide à la température ordinaire, elle fond entre 33 et 34° c., et par le refroidissement elle cristallise en lames blanches, brillantes et transparentes, aussi dures que la cire d'abeilles Chauffée en vases clos dans l'oxigène elle s'enflamme près du rouge avec une sorte de détonation en produisant de l'eau et de l'acide carbonique. Pour 3 vol. d'oxigène consumés il s'en produit 2 d'acide carbonique comme dans la combustion de l'hydrogène carboné. La détonation qui a lieu dans cette expérience montre que cette matière est volatile. Cependant à la température ordinaire sa tension est nulle, ce qui indique un point d'ébullition élevé.

L'essence de roses solide est peu soluble dans l'eau ; elle se dissout à peine dans l'alcool froid, car 1000 p. d'alcool à 0,8 de densité n'en dissolvent que 2 p. à la température de 14° c.

498. L'huile liquide qui accompagne la précédente n'a pas été examinée, mais on peut se faire une idée de ses propriétés d'après celle du mélange étudié par M. Th. de Saussure, et qui consistait en 2 p. d'huile liquide pour 1 d'huile solide.

Ce mélange, ou essence ordinaire, fondait entre 29 et 30° c. Sa densité prise à 32°,5 c., était de 0,832 relativement à l'eau à 15° c. C'est la plus légère des huiles extraites des végétaux. L'huile solide paraît plus légère encore, par conséquent l'huile liquide doit être plus dense. La tension de l'essence ordinaire est égale à 2 millim. de mercure à 14°,5 c. Celle de l'huile liquide doit être plus forte. 1000 p. d'alcool, pesant 0,8, dissolvent à 14° c. sept parties d'essence commune; à 22° c. elles en dissolvent 30 parties. L'huile liquide doit être plus soluble encore dans ce véhicule.

L'essence commune brûle aussi avec explosion dans l'oxigène, mais d'une manière moins marquée que l'essence solide. Elle est formée de :

Carbone. . .	82,05
Hydrogène. .	13,13
Oxigène. . .	3,95
Azote. . . .	0,87
	100,00

D'où l'on voit que l'huile liquide contient de l'oxigène et peut-être de l'azote, et qu'elle doit être composée à peu près de :

Carbone. . .	80,56
Hydrogène. .	12,42
Oxigène. . .	3,92
Azote. . . .	1,30
	98.20

Les propriétés de l'essence solide et celles de l'essence liquide sont donc bien différentes.

Nous décrirons ailleurs la préparation de l'essence de rose, ainsi que ses usages. (Huiles essentielles.)

NAPHTALINE.

499. La substance désignée sous ce nom fut observée en Angleterre parmi les produits de l'éclairage au gaz par la houille. Pour se la procurer. M. Kidd prend le goudron provenant de la distillation de la houille et il le fait passer au travers d'un tube incandescent. Les produits qui se rassemblent dans le récipient sont de l'eau chargée de sels ammoniacaux et un nouveau goudron semblable en apparence au précédent.

On sépare ce goudron, on le met dans une cornue et on distille avec ménagement. Il se volatilise de l'eau, puis une matière huileuse, enfin il se rassemble dans le col et à la voûte de la cornue une substance cristalline en légers flocons neigeux ; c'est la naphtaline.

Cette substance est blanche, douce et onctueuse au toucher, plus pesante que l'eau, d'une odeur analogue à celle du narcisse, d'une saveur piquante. Sa tension paraît faible à la température ordinaire. Elle fond à 82° c. et bout à 200. Elle cristallise en plaques rhomboïdales ou hexagonales.

Quoique la naphtaline ne soit pas très-volatile, cependant lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau elle vient se condenser dans le col du matras ou de la cornue. Quand on la fait fondre dans un creuset et qu'on place celui-ci sous une cloche de verre, la vapeur qui s'y répand cristallise dans l'air en une foule de petites aiguilles neigeuses.

La chaleur paraît avoir peu d'action sur la naphtaline. En effet, si on projette cette substance dans un creuset rouge de feu, au lieu de s'enflammer ou de se décomposer elle se sublime et vient se condenser sur les corps froids environnants. Ce fait pourrait faire penser que la naphtaline existe dans le goudron de houille, et que la chaleur rouge à laquelle on expose celle-ci a seulement pour objet de détruire les substances qui l'accompagnent. Peut-être même la naphtaline existe-t-elle toute formée dans la houille ordinaire. Du moins observe-t on un produit fort analogue dans quelques mines de mercure bitumineuses, d'où on peut l'extraire sans recourir à la distillation.

La naphtaline s'enflamme difficilement, mais quand elle a pris feu

elle brûle, en émettant beaucoup de fuliginosités. L'eau froide n'en dissout pas, l'eau bouillante en prend un peu et l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, mais plus à chaud qu'à froid. Les huiles grasses ou essentielles la dissolvent aussi.

Les alcalis ont peu d'action sur cette substance. Il n'en est pas de même des acides. L'acide nitrique est décomposé par cette matière et la transforme en une substance cristallisable en aiguilles jaunes. L'acide hydrochlorique la dissout et prend une couleur d'œillet pourpre. L'acide oxalique et l'acide acétique agissent de même, mais se colorent moins.

L'acide sulfurique concentré se combine avec elle à l'aide d'une douce chaleur, et produit un composé acide qui peut être amené à l'état solide par une douce évaporation. C'est l'acide sulfo-naphtalique. (*V.* ÉTHERS.)

D'après M. Faraday la naphtaline est formée de :

10 at. carbone	= 576.60	ou bien	93,76
4 at. hydrogène	= 24,96		6,24
1 at. naphtaline	= 401,56		100,00

HUILE DOUCE DE VIN.

500. On connaît depuis bien longtemps, sous ce nom, un composé liquide, d'une odeur aromatique, incolore ou légèrement citrin d'une consistance huileuse, volatil, mais pourtant ne bouillant qu'à une température assez élevée, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther sulfurique et pesant 0,917 à 10°, 5 c.

Ce composé d'après MM. Sérullas et Hennell, est formé de carbone et d'hydrogène dans les proportions convenables pour constituer l'hydrogène carboné ordinaire. Ce serait donc un corps de plus à joindre au carbure d'hydrogène et à l'huile de roses, en sorte qu'il n'y aurait pas moins de quatre composés identiques par leur composition et différents par leurs propriétés, parmi les corps formés par l'hydrogène et le carbone.

On l'obtient en distillant un mélange de 2 p. d'acide sulfurique concentré et d'une partie d'alcool. Le produit condensé dans le récipient étant étendu d'eau, il s'en sépare un liquide oléagineux qu'on isole au moyen d'un entonnoir. Ce liquide est soumis à une nouvelle distillation sur un mélange de potasse et de chlorure de calcium. Le produit obtenu est l'huile du vin.

Tous ces traitements sont faciles à comprendre. Pendant la distillation de l'alcool et de l'acide sulfurique, l'hydrogène carboné de l'alcool se combine avec l'acide sulfurique et forme un sulfate neutre d'hydrogène carboné. On a donc pour produit dans le récipient, 1° de l'alcool qui a échappé à la réaction ; 2° de l'éther sulfurique ; 3° de l'acide sulfureux ; 4° du sulfate d'hydrogène carboné. L'eau s'empare

de l'alcool, de l'éther et de l'acide sulfureux. Elle décompose le sulfate d'hydrogène carboné, s'empare de l'acide et met en liberté l'hydrogène carboné, condensé sous forme huileuse. C'est l'huile douce du vin retenant encore un peu d'eau et d'acide. Le chlorure de calcium, dans la dernière distillation, s'empare de l'eau et la potasse de l'acide. L'huile du vin se forme toujours dans la préparation de l'éther sulfurique, sur la fin de l'opération ; elle se forme encore dans la distillation de l'acide sulfovinique ou des sulfovinates.

NAPHTE.

501. *Propriétés*. Le naphte est liquide, sans couleur, aussi fluide que l'alcool, d'une odeur faiblement bitumineuse, presque sans saveur, d'une densité de 0,753 à 16° c. Il bout à 85° c., précisément comme le sesqui-carbure d'hydrogène. La densité de sa vapeur est de 2,833.

Une chaleur rouge décompose ce corps en charbon, en hydrogène plus ou moins carboné, et en une huile bitumineuse qui tient en dissolution beaucoup de carhure d'hydrogène solide, qu'on peut obtenir cristallisé par une distillation faite à 35° c. Exposé à l'air, le naphte prend feu à l'approche d'un corps en combustion. Sa flamme est très-blanche et fuligineuse. La vapeur de naphte, mêlée à l'oxigène, produit un mélange que l'étincelle électrique ou les corps en combustion font détoner. Le chlore l'attaque à la température ordinaire, il passe à l'état d'acide d'hydrochlorique et transforme le naphte en une substance oléagineuse moins inflammable, moins fluide et moins volatile. Les acides ont peu d'action sur le naphte. Les alcalis n'en ont pas beaucoup non plus. L'eau ne le dissout pas. L'alcool pur, l'éther sulfurique, le pétrole, les huiles grasses ou essentielles le dissolvent en toutes proportions. L'alcool à 0,835 en dissout le septième de son poids à la température de 21° c.

Le naphte bouillant dissout le douzième de son poids de soufre. Par le refroidissement celui-ci se dépose en cristaux. Il dissout le quinzième de son poids de phosphore qui se dépose aussi en cristaux prismatiques par un refroidissement lent. Il dissout le huitième de son poids d'iode.

Le naphte pouvant s'employer dans la fabrication des vernis, il est nécessaire de noter les données suivantes : il dissout une grande quantité de camphre et encore plus de poix résine. La cire ne fait que se délayer à froid dans ce liquide, mais à chaud elle s'y dissout en toutes proportions. Le naphte ne dissout qu'un centième de laque en écailles ou de copal brut ; il ne dissout pas le succin.

Le caoutchouc à froid se gonfle prodigieusement dans le naphte, car il y augmente trente fois de volume, mais il s'y dissout à peine. A chaud la dissolution est plus marquée, mais pourtant incomplète.

Le naphte est formé de :

6 at. carbone	= 225,99	ou bien	87.86
5 at. hydrog.	= 31,20		12,14
1 at. naphte	= 257,19		100,00

La densité de sa vapeur calculée serait 2,876 au lieu de 2,833.

502. *Extraction.* Le naphte est un produit naturel : on en a découvert dans le village d'Amiano, près de Parme, une source assez abondante pour que ce produit soit employé exclusivement à l'éclairage de cette ville. C'est sur cette sorte de naphte que M. Th. de Saussure a fait toutes les expériences dont nous venons de rapporter les résultats. Au moment où il sort de la terre le naphte n'est pas pur ; sa densité est de 0,836, son odeur est forte, sa couleur jaunâtre ; mais en le distillant doucement trois ou quatre fois, on le purifie.

On trouve encore du naphte en Calabre, en Sicile, en Perse ; ce produit sort quelquefois de la terre sous forme de vapeur ; alors il se manifeste par son odeur et par l'inflammation de ces vapeurs à l'approche d'un corps en combustion. On utilise quelquefois les jets de flamme qu'on peut se procurer de cette manière pour cuire les aliments, fabriquer de la chaux, etc.

Lorsque le naphte se présente de cette manière, on est presque sûr, en creusant des puits un peu profonds, de le voir suinter peu à peu et s'y rassembler en grande quantité.

Le naphte est employé pour conserver le potassium ; il entre dans la composition de quelques vernis ; enfin, on s'en sert pour l'éclairage.

PÉTROLE.

503. Le pétrole s'extrait par distillation d'une matière bitumineuse minérale. Nous le citons ici pour mémoire en quelque sorte, parce qu'il paraît différer peu du naphte. Mais comme il n'a pas été analysé, nous ne l'étudierons qu'en traitant des résines.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

504. L'essence de térébenthine est un liquide transparent, sans couleur, d'une odeur forte et désagréable, d'une densité de 0,86 à 22° c. Sa tension est égale à 9 millimètres de mercure, à la température de 15° ; elle brûle avec une flamme très-blanche et fuligineuse.

Une chaleur rouge la décompose en charbon et hydrogène plus ou moins carboné. L'eau en dissout à peine, mais en prend l'odeur. L'alcool pesant 0,84 en dissout le septième de son poids à 22° c. Elle absorbe environ sept fois son volume d'ammoniaque. Elle se combine avec l'acide hydrochlorique et forme un composé cristallisable. (V. Éthers.)

L'essence de térébenthine paraît formée de :

10 at. carbone	= 576,60	ou bien	88,6
8 at. hydrogène	= 49,92		11,4
1 at. essence	= 426,52		100,0

Ce sont du moins les nombres qui se rapprochent le plus des analyses, car on y a trouvé :

	Labillardière.	Th. de Saussure.
Carbone. . . .	87,6.	87.79
Hydrogène. . .	12.5.	11,65
Azote.	0,0.	0.56
	99,9	100,00

D'après le calcul la densité de sa vapeur serait de 4,77. M. Gay-Lussac l'a trouvée égale à 5,01. La différence est très-grande, ce qui montre que ce calcul n'est qu'une approximation. Du reste l'essence de térébenthine paraît contenir diverses substances simplement dissoutes. Nous reviendrons sur ce sujet ainsi que sur son extraction. (V. Résines.)

Le carbone forme peut-être avec l'oxigène autant de composés qu'avec l'hydrogène, mais jusqu'à présent on n'en a isolé que trois, l'acide carbonique, l'oxide de carbone et l'acide oxalique. Nous ne nous occuperons ici que des deux premiers, le troisième sera étudié avec les acides végétaux dont il servira à éclairer la théorie.

ACIDE CARBONIQUE.

505. *Propriétés.* C'est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur légèrement aigre, rougissant à peine le tournesol. Sa densité est égale à 1,5245 ; son pouvoir réfringent est de 1,526. Il éteint les corps en combustion et asphyxie promptement les animaux.

Il n'est pas altéré par une température élevée, mais il l'est par une série d'étincelles électriques. Il se transforme alors en oxigène et oxide de carbone, du moins en partie, car on a beau prolonger l'expérience, la décomposition reste toujours partielle.

Soumis à un froid de 20° au dessous de 0, l'acide carbonique ne change pas d'état, mais si on le comprime en même temps qu'on le refroidit on parvient à le liquéfier.

M. Faraday s'est procuré l'acide carbonique liquide en mêlant dans un tube sinueux bouché aux deux extrémités du carbonate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique concentré. L'opération ne doit être faite qu'avec les plus grandes précautions, car les tubes font bien souvent explosion.

L'acide carbonique liquide est très-fluide. Il ne se solidifie pas, même par un abaissement considérable de température. Son pouvoir réfringent est bien moindre que celui de l'eau. A zéro, sa vapeur exerce une pression égale à 36 atmosphères et à — 11° elle est encore égale à 25 atmosphères. Par conséquent une différence de température de 11° produit une différence de force élastique égale à 13 atmosphères. Ceci explique à la fois, pourquoi sir H. Davy a proposé l'emploi des gaz comprimés pour faire de nouvelles machines à vapeur, et pourquoi M. Brunel, qui s'est chargé de réaliser cette haute pensée, a donné la préférence à l'acide carbonique. On ne peut

prévoir les conséquences de cette application ; il est fâcheux pour les arts qu'elle n'ait pas encore été soumise à des expériences suffisantes.

Les tubes qui renferment l'acide carbonique liquide se brisent avec une épouvantable explosion, quand on essaye de les ouvrir, ce corps reprenant tout d'un coup l'état gazeux.

L'hydrogène, à l'aide d'une chaleur rouge, peut décomposer l'acide carbonique. Il le transforme en eau et en oxide de carbone. On se sert de l'appareil représenté fig. 10. pl. 4; on introduit le mélange gazeux dans une des vessies, et en comprimant celle-ci on oblige les gaz à traverser lentement le tube de porcelaine rouge. Si l'on veut que la décomposition soit bien prononcée, il est utile de remplir le tube de petits fragments de porcelaine.

C'est encore au moyen de ce même appareil, qu'on peut étudier la curieuse réaction que l'acide carbonique éprouve de la part du charbon. On remplit en ce cas, l'une des vessies d'acide carbonique, on met du charbon dans le tube, on le chauffe au rouge et l'on fait passer à plusieurs reprises le gaz sur le charbon incandescent. On trouve au bout de quelque temps, que le gaz a sensiblement doublé de volume, et qu'il s'est transformé tout entier en oxide de carbone. Le charbon contenu dans le tube, s'empare de la moitié de l'oxigène de l'acide carbonique et le ramène à l'état d'oxide de carbone, en y passant lui-même.

L'oxigène, le chlore, le brôme, l'iode, le soufre, le sélénium, l'arsenic, l'azote et peut-être le phosphore sont sans action sur l'acide carbonique. Le bore et le silicium le décomposeraient sans doute à l'aide d'une température suffisamment élevée.

L'eau dissout à peu près son volume d'acide carbonique à la température et à la pression ordinaire. En augmentant la pression, on peut la charger facilement de cinq ou six fois son volume de ce gaz. (*V.* Eaux minérales.)

506. *Préparation.* L'acide carbonique s'obtient par un procédé fort simple : c'est la décomposition du carbonate de chaux par l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique. On fait toujours usage de l'appareil représenté pl. 4, fig. 12. On introduit dans le flacon le carbonate de chaux, on y ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il soit rempli aux deux tiers, puis on verse l'acide par le tube à entonnoir. L'acide carbonique se dégage promptement, par le tube recourbé, et peut être recueilli dès qu'il se dissout sans résidu dans une dissolution de potasse ou de soude.

Quand on emploie du carbonate de chaux très-divisé, à l'état de craie par exemple, il faut faire usage d'acide sulfurique, étendu de dix ou douze fois son volume d'eau ; si l'on se sert, au contraire, de carbonate de chaux dense tel que le marbre, il faut employer de l'acide hydrochlorique ordinaire. La raison en est simple : le premier de ces acides donne naissance à du sulfate de chaux peu soluble dans l'eau. Si on le faisait agir sur du marbre, les fragments seraient

bientôt encroûtés de sulfate de chaux, et l'acide ne pouvant plus atteindre les portions intérieures du carbonate, la réaction s'arrêterait. L'acide hydrochlorique, de son côté, forme du chlorure de calcium très-soluble dans l'eau, d'où il résulte que si on met cet acide en contact avec de la craie, la réaction est si vive, si subite, que l'acide carbonique dégagé tout d'un coup fait passer le liquide en écume, au dehors du flacon. Aucun de ces inconvénients ne se présente en prenant les précautions indiquées; la réaction s'opère d'une manière modérée et continue dans l'un et l'autre cas. L'acide carbonique préparé au moyen de l'acide hydrochlorique a toujours une saveur très-piquante due à quelques traces de cet acide; aussi pour la préparation des eaux minérales factices emploie-t-on toujours de préférence la craie et l'acide sulfurique affaibli. (*V.* Eaux minérales.)

Dans quelques circonstances on produit l'acide carbonique en brûlant du charbon, au moyen de l'air. Mais on n'obtient ainsi qu'un mélange de beaucoup d'azote, d'un peu d'oxigène et d'acide carbonique. Ce mélange ne peut être employé que dans des cas fort rares. (*V.* Céruse, Carbonate de soude.)

507. *Composition.* L'acide carbonique est formé de :

1 at. carbone	= 37,66	ou bien	27,36
1 at. oxigène	= 100,00		72,64
1 at. acide	= 137,66		100,00

On le démontre en brûlant le carbone dans l'oxigène, et s'assurant que le gaz acide carbonique formé occupe précisément le même volume que l'oxigène qui l'a produit. La différence entre la densité de l'acide carbonique et celle de l'oxigène donne le poids du carbone. D'où l'on voit que cet acide renferme le carbone et l'oxigène dans le rapport de 0.422 à 1,1026, qui fournit les nombres cités plus haut.

Cette expérience a été faite de diverses manières. Nous citerons les deux procédés suivants comme les plus simples et les plus sûrs.

On se procure un ballon muni d'une douille et d'un robinet en fer. Au robinet se trouve soudé un gros fil de fer qui supporte une petite capsule de platine. Dans celle-ci on place du charbon bien calciné ou du diamant, puis on fait le vide dans le ballon et on le remplit d'oxigène. On retire une petite portion de ce gaz, on ouvre le ballon dans un bain de mercure et on laisse remonter celui-ci, jusqu'à ce que l'équilibre soit bien établi. Il faut s'arranger de manière que le mercure ne remonte qu'au tiers ou à la moitié du col, à peu près. Le robinet étant fermé, on allume le charbon en concentrant les rayons solaires sur lui au moyen d'une lentille un peu forte. Une fois le charbon allumé, il continue à brûler, se consume entièrement et passe à l'état d'acide carbonique. On laisse refroidir l'appareil, puis on le replace dans le bain de mercure, on ouvre le robinet, et la colonne de mercure reste exactement en place, si les circonstances de température et de pression n'ont pas changé.

On peut modifier cet appareil en se servant d'un ballon à deux tubulures. Par l'une d'elles on introduit une tige de fer portant la petite coupe de platine et le charbon, par l'autre un fil de platine terminé en pointe fine et amené au contact du charbon. On allume celui-ci au moyen de la pile de Volta, en mettant les deux fils métalliques en contact avec ses deux pôles. Le reste de l'opération s'exécute de la même manière que dans l'expérience précédente. (V. pl. 4, fig. 8.)

508. *Etat naturel.* L'acide carbonique se rencontre fréquemment dans la nature, soit libre, soit combiné. Nous ne nous occuperons ici que de l'acide carbonique libre ou dissous dans l'eau; ses combinaisons seront examinées plus tard.

L'acide carbonique fait partie de l'air; il s'en trouve aussi dans presque toutes les eaux, et quelquefois en assez grande quantité pour les rendre mousseuses. Nous reviendrons sur ce sujet en étudiant les eaux minérales.

Il paraît que dans beaucoup d'endroits, les cavités du sol sont remplies d'acide carbonique libre, qui ne vient se répandre dans l'air qu'avec lenteur, en raison de sa densité. La grotte du Chien, près Pouzzole, aux environs de Naples, est devenue célèbre par la bizarrerie apparente de quelques phénomènes auxquels l'acide carbonique qui s'y trouve, donne lieu depuis un temps immémorial. Un homme debout respire sans malaise dans cette grotte, un chien y périt presque sur-le-champ. C'est qu'il existe là, un dégagement constant d'acide carbonique qui rend par sa présence l'atmosphère de la grotte irrespirable jusqu'à deux pieds du sol environ.

Ce phénomène est loin d'être rare. Dans les caves de quelques quartiers de Paris on a eu souvent l'occasion de l'observer, et il a causé de funestes accidents. Ces caves se remplissent d'acide carbonique sous des conditions encore mal connues, de sorte que leur atmosphère devient mortelle dans un court espace de temps. Il n'est pas facile de parer à cet inconvénient d'une manière sûre. Cependant on diminuerait le danger, 1° en ouvrant des soupiraux aux deux extrémités de la cave, l'un au midi, l'autre au nord; 2° en établissant un tuyau qui aboutirait à la partie inférieure de la cave, et qui viendrait s'ouvrir dans une cheminée après avoir parcouru une partie de sa hauteur pour s'y réchauffer; 3° en réparant les fentes des murs avec soin, couvrant même toute leur surface d'une couche de mortier hydraulique, et plaçant à quelques pouces au dessous du sol un lit d'argile liante bien battue, que l'on recouvrirait de terre bien battue également. Les deux premiers moyens suffiraient en hiver pour renouveler l'air de la cave, mais en été leur effet serait presque nul; c'est ce qui rend nécessaires les soins indiqués en troisième lieu pour s'opposer autant qu'on le peut à l'infiltration de l'acide carbonique dans la cave.

Ce gaz arrive dans les cavités souterraines après s'être développé dans les terrains avoisinants. Il doit y affluer en plus grande quantité

lorsque le baromètre baisse brusquement, c'est-à-dire dans les temps orageux ; et en effet on croit avoir remarqué qu'il en est ainsi. De même, dans les environs des volcans on observe que toutes les cavités et la surface du sol elle-même, sont envahies par une couche d'acide carbonique, à l'approche des éruptions. Ce phénomène cause la mort de presque tous les petits animaux qui ne peuvent se soustraire à l'influence du gaz. Il s'explique aisément en admettant que l'acide carbonique répandu dans le sol en est sorti, soit, par suite de la pression exercée par les gaz ou vapeurs qui vont causer l'éruption, soit encore, par suite des mouvements atmosphériques qui la précèdent ordinairement.

D'ailleurs il est facile de s'expliquer la présence de l'acide carbonique dans le sol. C'est en effet l'un des principaux produits de la décomposition des matières organiques qui s'y trouvent toujours mêlées en plus ou moins grande quantité.

Il faut conclure de ce qui précède qu'il est toujours prudent de ne pénétrer dans les caves connues comme sujettes à l'acide carbonique, ou dans les grottes et les cavités peu fréquentées, qu'après s'être assuré qu'une lumière y brûle tranquillement. Si sa flamme pâlit, si elle se rétrécit et à plus forte raison si elle s'éteint, il faut se garder d'y entrer avant d'en avoir renouvelé l'air. On y parvient facilement en allumant à l'entrée un bon fourneau dont le cendrier communique avec un tuyau qui va puiser l'air nécessaire à la combustion dans la cavité même.

Bien entendu que si l'air de la grotte avait une odeur d'œufs pourris, indice assuré de la présence de l'acide hydrosulfurique, il ne faudrait en aucun cas y pénétrer avant d'avoir purifié l'air, jusqu'à ce que toute odeur eût disparu, soit en le renouvelant, soit en arrosant le sol de chlorure de chaux.

Il arrive quelquefois qu'on a besoin de pénétrer dans une cave très-promptement, pour en retirer des personnes asphyxiées par l'acide carbonique. Tous les moyens indiqués plus haut seraient trop longs, pour que leur emploi fût de quelque utilité. Ce qu'il y a de mieux à faire alors, c'est de verser dans la cave de l'ammoniaque dissoute dans l'eau. Il se forme du carbonate d'ammoniaque, et l'air se trouve presque subitement purifié. La présence d'un petit excès d'ammoniaque ne peut nuire aux asphyxiés ; au contraire, elle produit en eux une excitation salutaire. A défaut d'ammoniaque, on peut employer la potasse ou la soude caustique, ainsi que l'a fait M. Labaraque, ou bien la chaux vive, qu'on ferait fuser et qu'on délaierait ensuite dans l'eau. Ces matières, délayées ou dissoutes, seraient versées dans la cave au moyen d'un arrosoir, ou lancées à l'acide d'une pompe et même d'une seringue au besoin. Au bout de quelques instants, on essaierait l'air au moyen d'une chandelle allumée, et si celle-ci continuait à brûler, on pourrait pénétrer dans la cave.

S'il est assez facile de concevoir la cause du dégagement de l'acide

carbonique dans l'intérieur des terrains de transport imprégnés de substances organiques en décomposition, il ne l'est pas autant de concevoir ce même dégagement si abondant quelquefois, à l'issue de sources qui prennent manifestement naissance dans des terrains granitiques. Telles sont celles de Valz (Ardèche), de Wilbad (pays de Salzbourg), de Carlsbad (Bohême), de Warmbrunn (Silésie), etc. Il est peu de substances, parmi celles qui nous sont connues, qui puissent, au moyen d'une réaction simple, donner naissance à des masses aussi considérables d'acide carbonique, sans la présence de l'air.

509. *Usages.* L'acide carbonique en a beaucoup; sa présence dans l'air est nécessaire à la végétation; il communique à la bière, au vin de Champagne, aux eaux gazeuses, la propriété de mousser et la saveur piquante qui fait rechercher ces boissons. On emploie l'acide carbonique en grand pour faire les eaux gazeuses (*V.* EAUX MINÉRALES ARTIFICIELLES). Dans ce cas, on fait usage de l'acide carbonique extrait de la craie par l'acide sulfurique, ou bien de celui qui se développe pendant la fermentation de la bière. On l'emploie aussi dans la préparation de la céruse (*V.* CARBONATE DE PLOMB), et dans ce cas on s'est servi jusqu'à présent de l'acide carbonique formé par la combustion de charbon dans un courant d'air.

Beaucoup de sources naturelles dégagent à leur sortie de la terre des quantités considérables d'acide carbonique que l'on pourrait mettre à profit.

OXIDE DE CARBONE.

510. *Propriétés.* L'oxide de carbone est un gaz sans couleur, sans odeur, presque insoluble dans l'eau, sans action sur les couleurs végétales, inaltérable par l'électricité ou la chaleur. Sa densité est de 0,967.

Parmi les corps simples non métalliques l'oxigène et le chlore sont les seuls qui exercent quelque action sur l'oxide de carbone. Nous reviendrons tout à l'heure sur l'action du chlore; celle de l'oxigène n'a lieu qu'à la température rouge ou bien sous l'influence de l'étincelle électrique. Le mélange détone et donne pour produit de l'acide carbonique. L'air agit de la même manière. En effet, au contact de l'air et d'une bougie allumée, l'oxide de carbone prend feu, brûle avec une flamme bleue et se transforme en acide carbonique.

511. *Composition.* L'oxide de carbone est formé de

2 at. carbone	= 75,33	ou bien	42,96
1 at. oxigène	= 100,00		57,04
2 at. oxide de carbone	= 175,33		100,00

C'est-à-dire que chaque volume d'oxide de carbone est formé d'un volume de vapeur de carbone et d'un demi-volume d'oxigène. On le démontre aisément en faisant détoner un volume d'oxide de carbone

avec un volume d'oxigène dans l'eudiomètre à mercure. Il se forme un volume d'acide carbonique et il reste un demi-volume d'oxigène libre. Il a donc fallu ajouter à l'oxide de carbone demi-volume d'oxigène pour en faire de l'acide carbonique, et, celui-ci étant formé de volumes égaux d'oxigène et de vapeur de carbone, il reste pour la composition de l'oxide, demi-volume d'oxigène et un volume de vapeur de carbone.

512. *Préparation.* Elle peut s'exécuter de plusieurs manières nous n'en citerons que deux.

On prend parties égales de marbre en poudre bien sec et de limaille de fer bien sèche aussi. On les mélange et on les introduit dans une cornue de grès munie d'un tube recourbé, pour recueillir les gaz (pl. 3, fig. 1, 3). On chauffe la cornue jusqu'au rouge; il se dégage un mélange d'oxide de carbone et d'acide carbonique que l'on recueille sur l'eau. On sépare l'acide carbonique au moyen d'une dissolution de potasse et l'oxide de carbone reste pur. Dans la cornue on trouve un mélange d'oxide de fer et de chaux. Ce procédé est basé sur la décomposition que le fer fait éprouver à l'acide carbonique à une température élevée. Il le ramène à l'état d'oxide de carbone en passant lui-même à celui d'oxide.

On peut se procurer encore l'oxide de carbone en mélangeant une partie de sel d'oseille ou oxalate acide de potasse avec vingt parties d'acide sulfurique concentré. On introduit ces matières dans une fiole munie d'un tube à gaz (pl. 4, fig. 13), on chauffe doucement et déjà, à la température de 80 ou 100°, le sel se dissout dans l'acide et il se dégage une grande quantité de gaz. Celui-ci est un mélange à volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique. On sépare l'acide carbonique par la potasse et l'oxide de carbone reste pur. Ce procédé est basé sur la constitution de l'acide oxalique, qui, étant formé d'oxigène et de carbone dans des proportions intermédiaires entre l'oxide de carbone et l'acide carbonique, ne peut exister qu'en combinaison avec l'eau ou les bases. De manière qu'en mettant un oxalate en contact avec de l'acide sulfurique en excès, une portion de celui-ci s'empare de la base et l'autre s'empare de l'eau que la précédente aurait pu céder à l'acide oxalique naissant. Dans ces circonstances cet acide ne peut exister et il se transforme en volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique.

On se procure encore l'oxide de carbone au moyen d'un mélange d'oxide de zinc et de charbon, mais le gaz n'est jamais pur.

L'oxide de carbone se forme quelquefois dans la combustion du charbon, lorsque le courant d'air est trop faible relativement au volume du charbon incandescent. C'est lui qui occasionne souvent une flamme bleue qui apparaît au dôme des fourneaux à réverbère. Ce phénomène se conçoit aisément puisque l'acide carbonique est ramené à l'état d'oxide de carbone par le charbon, à la température rouge.

CHLORURE D'OXIDE DE CARBONE, ACIDE CHLORO-CARBONIQUE.

515. C'est un composé gazeux découvert par M. John Davy. Il se produit aisément en mêlant volumes égaux de chlore et d'oxide de carbone secs, et plaçant le mélange pendant un quart d'heure au soleil. Les deux gaz se combinent peu à peu, le mélange se décolore, et en ouvrant le vase qui le contient sur le mercure, celui-ci s'y précipite et le remplit à peu près à moitié, à cause de la contraction qu'ont subi les deux gaz en se combinant.

Le chlorure d'oxide de carbone est formé de

1 at. chlore. . . .	= 221,32	ou bien	71,63
1 at. oxide de carbone	= 87,66		28,37
1 at. acide chloro-carb.	= 308,98		100,00

C'est-à-dire, d'un volume de chlore et d'un volume d'oxide de carbone condensés en un seul.

Ce composé est gazeux, sans couleur, d'une odeur suffocante; il provoque le larmoiement, rougit le tournesol, éteint les corps en combustion et n'est point inflammable. Sa densité est de 3,399.

Tous les corps simples non métalliques paraissent sans action sur ce gaz. Il n'en est pas de même des métaux. Le zinc, l'étain, l'arsenic, l'antimoine, etc.; chauffés en contact avec lui, s'emparent du chlore et mettent l'oxide de carbone en liberté. Les oxides métalliques le décomposent aussi, mais alors il se forme de l'acide carbonique et des chlorures métalliques.

L'eau mise en contact avec ce gaz le détruit rapidement en se décomposant elle-même. Il se forme de l'acide carbonique et de l'acide hydrochlorique. Néanmoins ce gaz ne fume pas à l'air, comme on aurait pu le croire d'après cette réaction. Les acides étendus agissent sur ce gaz à la manière de l'eau. Il en est de même des dissolutions alcalines.

Jusque là rien ne justifie le nom donné à ce composé; mais il s'unit à l'ammoniaque sèche; chaque volume d'acide en absorbe quatre d'ammoniaque, et il en résulte un sel neutre, blanc, volatil, très-piquant et déliquescent. Ce sel, traité par les acides les plus concentrés, donne de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique, en décomposant l'eau devenue libre par la combinaison de l'ammoniaque avec ces acides.

On ne connaît que trois corps qui puissent dissoudre ce gaz sans l'altérer; l'alcool qui en prend douze fois son volume, le chlorure d'arsenic qui en prend dix fois son volume, et le chlorure de soufre qui en absorbe une quantité qu'on n'a pu mesurer. Ces dissolutions, traitées par l'eau, laissent dégager beaucoup de gaz non décomposé.

Lorsqu'on mêle du gaz chlorocarbonique, de l'oxigène et de l'hydrogène, et qu'on fait passer une étincelle électrique dans le mélange, il y a détonation et production d'acide hydrochlorique et d'acide carbonique.

Il est facile de voir que l'acide chlorocarbonique correspond à l'acide carbonique lui-même. En effet, dans toutes ses combinaisons, 1 vol. de chlore remplace 1/2 vol. d'oxigène ; c'est donc comme si on avait transformé l'oxide de carbone en acide, en remplaçant le demi-volume d'oxigène qu'il fallait y ajouter, par un volume de chlore. Mais l'acide chlorocarbonique est plus puissant que l'acide carbonique, car il sature quatre fois plus d'ammoniaque, et en outre il décompose le carbonate d'ammoniaque en chassant l'acide carbonique.

CHLORURES DE CARBONE.

On en connaît trois, dont deux ont été obtenus par M. Faraday ; le troisième n'a pu encore être préparé directement.

514. *Chlorure.* C'est un liquide incolore, très-limpide, dont la densité est de 1,55 et le pouvoir réfringent de 1,487. Il bout à 71° c. et ne se solidifie pas même à 18° au dessous de 0. Une chaleur rouge l'altère à peine. L'eau, les dissolutions alcalines et les acides ne le dissolvent pas, mais l'alcool, l'éther et les huiles en dissolvent beaucoup. A une haute température l'hydrogène et l'oxigène le décomposent ; le premier en formant de l'acide hydrochlorique et du charbon, le second en donnant lieu à de l'acide carbonique et du chlore. Néanmoins ce corps n'est pas combustible, car il ne brûle qu'autant qu'on le tient plongé dans la flamme d'une lampe à alcool, où il se trouve exposé à l'influence de l'hydrogène, de l'alcool et de l'oxigène de l'air. Aussi sa vapeur détone-t-elle quand elle est mêlée d'oxigène et d'hydrogène, et qu'on la soumet à l'étincelle électrique, ce qui offre un bon moyen d'analyse. Il se produit de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique. Beaucoup de métaux peuvent aussi le décomposer, à l'aide de la chaleur ; il se forme des chlorures métalliques et le charbon est mis à nu. Le chlore sous l'influence solaire le transforme en sesquichlorure. Le chlorure est formé de:

1 at. chlore	= 221,52
1 at. carbone	= 37,66
	258,98

Le chlorure de carbone s'obtient en décomposant, à l'aide d'une chaleur rouge, le sesquichlorure dont nous allons nous occuper. On fait passer lentement ce corps en vapeur dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine; il se décompose en très-grande partie, laisse dégager du chlore et passe à l'état de chlorure que l'on reçoit dans un tube refroidi et recourbé cinq ou six fois. La presque totalité du produit se condense dans les deux premiers coudes, mais il y est mêlé de chlore et d'un peu de sesquichlorure. Pour le purifier on bouche le tube de verre à l'une de ses extrémités, on fait bouillir le protochlorure, et le chlore s'en dégage. Lorsque l'atmosphère du tube est sans couleur on ferme l'autre extrémité du tube qu'on avait eu soin d'effiler, et le vide se trouve fait dans l'appareil. Au moyen de

cette précaution on peut distiller d'un coude à l'autre, autant de fois qu'on veut, le chlorure par la seule chaleur de la main. Il se sépare ainsi complétement du sesquichlorure. On reconnaît que le chlorure est pur à ce qu'il s'évapore à l'air sans résidu.

515. *Sesquichlorure*. Celui-ci est solide, transparent, incolore, cristallisé en petits prismes ou en lames. Sa forme primitive est un octaèdre. Sa densité est de 2 environ; son pouvoir réfringent de 1,576. Il est très-friable; son odeur approche de celle du camphre; sa saveur est peu sensible.

Il fond à 160° c. et bout à 182°. Une chaleur rouge le transforme en chlore et en chlorure. L'oxigène, l'hydrogène, l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, les acides et les alcalis agissent sur lui comme sur le chlorure. Le chlore ne l'altère pas. L'iode le transforme à l'aide d'une chaleur de 180° environ, en chlorure d'iode et chlorure de carbone. Le soufre et le phosphore agissent de même.

Il est formé de :

3 at. chlore	=	663,96
2 at. carbone	=	75,33
		739,29

Le sesquichlorure s'obtient en exposant à l'action directe des rayons solaires un mélange de 8 à 9 vol. de chlore pour un de gaz hydrogène bi-carboné. Il se forme de l'acide hydrochlorique et du chlorure de carbone. Il s'obtient plus aisément et en plus grande quantité en faisant passer un courant de chlore dans un flacon qui contient de l'eau et de l'hydrocarbure de chlore, l'appareil étant placé au soleil. Bientôt il apparaît des cristaux de sesquichlorure, tandis que l'eau se charge d'acide hydrochlorique. Lorsque le chlore paraît sans effet, on sépare l'eau acide, on lave le sesquichlorure, on le comprime dans des doubles de papier joseph et on le sublime. S'il était acide on le dissoudrait dans l'alcool et on le précipiterait par de l'eau alcaline.

516. *Demi-chlorure de carbone*. Il est en cristaux blancs plumeux ou aciculaires. Il bout, après s'être fondu, entre 175 et 200° c. Il se sublime lentement sans se fondre vers 120° et cristallise alors en belles aiguilles. Une chaleur rouge le décompose en charbon et chlore. L'oxigène, à l'aide de la chaleur ou d'une étincelle électrique, le fait passer à l'état de chlore et d'acide carbonique. Le phosphore, le fer, l'étain, le potassium le décomposent; il se produit du charbon et des chlorures. Le chlore est sans action sur lui. Il ressemble d'ailleurs aux précédents par tous ses autres caractères.

Il est formé de :

2 at. carbone	=	75,33
1 at. chlore	=	221,32
		296,65

On n'a pu produire ce chlorure directement. Il s'est formé dans une

circonstance bien singulière. C'est dans la fabrique d'acide nitrique de M. Julin, d'Abo en Finlande, qu'on l'a observé. On y prépare l'acide nitrique en décomposant le nitrate de potasse par le sulfate de fer. L'appareil est le même que celui que nous avons décrit (330). Quand on emploie du sulfate de fahlun qui renferme encore un peu de pyrite, il se sublime du soufre qui s'arrête au premier tube de l'appareil de Woulf, et en outre du demi-chlorure de carbone qui vient se condenser au second tube du même appareil. Du reste la quantité en est si petite qu'elle s'élève à peine à quelques grains par chaque opération.

SULFURES DE CARBONE.

Il paraît qu'il existe deux sulfures de carbone, l'un très-bien connu, c'est le sulfure simple, l'autre qui l'est bien moins est un polysulfure qu'on n'a pas analysé.

517. *Persulfure.* Il est liquide, oléagineux, jaunâtre, plus pesant que l'eau, transparent ou opalescent. Chauffé, il se décompose en soufre qui reste sous forme cristalline, et en sulfure simple qui se volatilise. L'alcool, l'éther en précipitent aussi le soufre. Il est possible que ce corps ne soit qu'une simple dissolution de soufre dans le sulfure.

518. *Sulfure.* Le sulfure de carbone est un corps fort remarquable. Il est liquide, sans couleur, d'une fluidité comparable à celle de l'éther sulfurique. Sa densité est de 1,263. Il bout sous la pression ordinaire à 45° c., aussi sa tension est-elle très-grande. Celle-ci est en effet mesurée par $\overset{m}{0},5184$ de mercure à 22°,5. La densité de sa vapeur est, d'après M. Gay-Lussac, de 2,67. L'odeur fétide de ce corps, assez comparable à celle des choux pourris, est très-remarquable et caractéristique.

Le sulfure de carbone n'est pas décomposable par la chaleur. Sa vapeur mêlée d'oxigène ou d'air s'enflamme avec une très-forte détonation, et produit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Aussi, comme sa tension est très-grande, il suffit de le placer dans un vase à l'air et d'approcher une bougie allumée pour que le sulfure de carbone prenne feu. Il brûle alors tranquillement en formant beaucoup d'acide sulfureux et d'acide carbonique. En général il reste un petit résidu de soufre.

L'eau n'a pas d'action sur le sulfure de carbone, elle n'en dissout du moins que des quantités très-faibles, quoiqu'elle en prenne l'odeur et qu'elle la conserve très-longtemps. L'alcool, l'éther et les huiles en dissolvent au contraire beaucoup.

Le sulfure de carbone est formé de :

1 at. soufre	= 201,16	ou bien	84,23
1 at. carbone	= 37,66		15,77
1 at. sulfure de carbone	= 238,82		100,00

519. On obtient le sulfure de carbone par deux procédés différents, mais qui ont toujours pour but de mettre le soufre en vapeurs, en contact avec le carbone à une température rouge.

Le premier consiste à placer dans une cornue de grès un mélange de persulfure de fer pulvérisé et de charbon également en poudre. On adapte à la cornue une allonge en verre, à celle-ci un ballon tubulé, duquel part un tube qui va plonger dans un flacon plein d'eau. On chauffe peu à peu la cornue jusqu'au rouge, et à mesure que le soufre se sépare du persulfure de fer, il se combine en grande partie avec le charbon et donne ainsi naissance à du sulfure de carbone qui se dégage en vapeurs avec l'excès de soufre. Ce dernier se condense dans l'allonge, tandis que le sulfure vient se rendre dans le ballon ou dans le flacon, qu'on a eu soin d'entourer d'eau froide.

On se procure aussi très-souvent le sulfure de carbone par un procédé moins facile peut-être. L'appareil se compose d'un tube en porcelaine que l'on place dans un fourneau à reverbère en lui donnant un peu d'inclinaison. A son extrémité inferieure est adaptée une allonge courbe qui plonge dans un flacon aux deux tiers rempli d'eau et muni d'un tube droit pour le dégagement des gaz. On remplit le tube en porcelaine de charbon calciné, on le chauffe au rouge, puis on introduit quelques fragments de soufre par l'extrémité opposée à l'allonge et on bouche cette ouverture avec un bon bouchon de liége. Bientôt le soufre fond, se volatilise et passe en vapeurs au travers du charbon incandescent. Une portion échappe à la combinaison et se condense dans l'allonge, l'autre forme du sulfure de carbone qui vient se condenser dans le flacon qu'on a soin de maintenir froid. Au bout de quelques instants on débouche le tube, on introduit de nouveau quelques fragments de soufre et le dégagement recommence. On continue de la sorte pendant dix ou douze heures, si on veut obtenir une quantité notable de sulfure de carbone.

Il se dégage dans l'une et dans l'autre de ces expériences de l'hydrogène carboné et de l'acide hydrosulfurique provenant de l'hydrogène que renferment le soufre et le charbon employés, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et de l'azote provenant de l'air des vases. Ces derniers gaz sont en quantité bien plus considérable dans le second cas que dans le premier, puisqu'à chaque fois qu'on ouvre l'appareil pour introduire le soufre, l'air se précipite dans le tube.

Comme dans ces deux expériences, il se dégage du soufre libre, le sulfure obtenu d'abord est à l'état de persulfure. On le sépare de l'eau par décantation, on le met dans une cornue et on le distille. L'excès de soufre reste dans la cornue. Pour être plus sûr de sa pureté, il convient de le distiller deux ou trois fois.

D'après M. Zeise, quand on traite le sulfure de carbone dissous dans l'alcool par une dissolution alcoolique de potasse, il se forme des sels nouveaux. Il se produit aussi des combinaisons particulières quand

on substitue l'ammoniaque à la potasse. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, T. 21, p. 160, et T. 26, p. 66). D'après ces observations, il paraît que le sulfure de carbone ou du moins un sulfure de carbone peut se combiner avec l'hydrogène pour former un hydracide, auquel M. Zeise donne le nom d'acide hydroxanthique, nommant xanthogène le composé de soufre de carbone qui en fait partie, par analogie avec le cyanogène. Le xanthogène forme en effet des combinaisons de couleur jaune avec beaucoup de métaux, ce sont des xanthures analogues aux cyanures.

Nous nous contenterons d'indiquer ces composés; ils n'ont pas été analysés suffisamment et doivent être soumis à un nouvel examen, pour éclairer la théorie de leur formation et des réactions auxquelles ils donnent lieu.

CYANOGÈNE OU AZOTURE DE CARBONE.

520. La découverte du cyanogène fait époque dans l'histoire de la chimie moderne; elle est due à M. Gay-Lussac, qui fit connaître à la fois ce corps et ses propriétés extraordinaires d'une manière si complète, qu'elle entraîna la conviction des chimistes les plus opposés à la théorie des hydracides, alors encore un peu douteuse.

Le cyanogène est peut être le composé le plus instructif que la chimie ait fait connaître. Ce n'est point un corps simple, on ne peut en douter. Par des procédés faciles, on y démontre la présence de l'azote ainsi que celle du carbone, et néamoins dans le plus grand nombre de ses réactions, il joue le rôle d'un corps simple. Partout où il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, il se comporte comme le chlore, le brôme et l'iode. Il joue si bien ce rôle même, qu'il autorise vraiment des doutes sur la simplicité de ces sortes de corps, qui pourraient bien être réduits quelque jour en deséléments analogues à ceux du cyanogène lui-même.

On sentira mieux ce qu'il peut y avoir de probable dans ces idées en comparant avec les composés de chlore, de brôme ou d'iode, les composés analogues de cyanogène dont l'histoire doit être faite avec soin par ces motifs, et en outre par le rôle important du bleu de Prusse dans les arts, ce corps n'étant lui-même qu'un cyanure de fer.

521. *Propriétés.* Le cyanogène est gazeux. Par le froid ou la compression, on peut le liquéfier et même le solidifier. Son odeur, qu'il n'est point possible de définir, est extrêmement vive et pénétrante; sa dissolution dans l'eau a une saveur très-piquante: il est inflammable; la flamme est de couleur bleuâtre, mêlée de pourpre; sa densité est de 1,8064.

Le cyanogène supporte une très-haute température sans se décomposer; l'eau à la température de 20°, en dissout quartre fois et demi son volume; l'alcool pur en prend vingt trois fois son volume. L'éther

sulfurique et l'essence de térébenthine en dissolvent au moins autant que l'eau.

La teinture de tournesol est rougie par le cyanogène. En faisant chauffer la dissolution, le gaz se dégage mêlé avec un peu d'acide carbonique, et la couleur bleue du tournesol reparaît. L'acide carbonique provient sans doute de la décomposition d'une petite portion du cyanogène par l'eau.

Le cyanogène peut se mêler à l'oxigène, à la température ordinaire, sans en éprouver d'altération. Il n'en est pas de même si on élève la température jusqu'au rouge, ou si on fait passer au travers du mélange une étincelle électrique. Une forte détonation a lieu, l'azote est mis en liberté, et il se produit de l'acide carbonique. Si l'on met le cyanogène à la fois en rapport avec l'oxigène naissant et une base salifiable, l'oxigène et le cyanogène s'unissent et donnent naissance à de l'acide cyanique.

L'hydrogène et le cyanogène n'ont également d'action l'un sur l'autre qu'à l'état naissant; il se forme alors de l'acide hydrocyanique.

Le chlore et le cyanogène secs sont sans action l'un sur l'autre : humides et sous l'influence solaire, ils réagissent à la longue, fournissent un liquide jaune et un produit solide blanc qui n'ont été étudiés ni l'un ni l'autre. A l'état naissant, le cyanogène se combine avec le chlore et fournit le chlorure de cyanogène : c'est de cette manière qu'agissent aussi le brôme et l'iode, du moins avec le cyanogène naissant.

Le soufre est sans action sur le cyanogène gazeux, mais il s'unit au cyanogène déjà combiné avec les métaux, et produit ainsi du sulfure de cyanogène. Il en est de même du sélénium.

Le phosphore, l'azote, le carbone, le bore, le silicium paraissent sans action sur le cyanogène, soit à froid, soit à chaud.

Parmi les corps composés que nous avons examinés, il en est peu qui aient été mis en rapport avec le cyanogène.

Le cyanogène et le gaz hydrosulfurique se combinent, mais lentement : on obtient une substance jaune, en aiguilles très-fines entrelacées, qui se dissout dans l'eau, ne précipite pas le nitrate de plomb, ne produit pas de bleu avec les sels de fer, et qui est composée d'un volume de cyanogène et d'un volume et demi de gaz hydrosulfurique.

Le gaz ammoniacal et le cyanogène commencent à agir l'un sur l'autre au moment où on les mêle; mais il faut plusieurs heures pour que l'effet soit complet. On aperçoit d'abord une vapeur blanche, épaisse, qui disparaît promptement : la diminution de volume est considérable, et les parois du tube de verre où on fait le mélange deviennent opaques en se couvrant d'une matière brune solide. La combinaison a lieu entre un volume de cyanogène et un volume et demi d'ammoniaque.

Cette combinaison colore l'eau en orangé brun foncé, mais elle ne s'y dissout qu'en petite quantité; la liqueur ne produit point de bleu avec les sels de fer.

Mais c'est surtout avec les métaux que le cyanogène fournit des produits dignes d'attention. Nous nous occuperons plus tard des cyanures métalliques, composés tout à fait semblables aux chlorures. C'est presque toujours sous l'influence des métaux que le cyanogène se forme réellement, comme on le verra lorsque nous étudierons le cyanure de potassium. (Voyez POTASSIUM.) Il paraît que l'azote et le carbone ont trop peu de tendance à s'unir pour que le cyanogène puisse se former sans le secours d'une affinité additionnelle.

522. *Composition*. Quand on fait détoner un volume de cyanogène avec deux volumes et demi d'oxigène sur le mercure, il se produit deux volumes d'acide carbonique. Il reste, après qu'on a séparé celui-ci par la potasse, un volume et demi de gaz dont le phosphore absorbe demi-volume : c'est de l'oxigène en excès. Enfin, le nouveau résidu n'est autre chose qu'un volume d'azote. Le cyanogène est donc formé de deux volumes de vapeur de carbone et d'un volume d'azote condensés en un seul, ou bien de :

2 at. carbone	= 75,33	ou bien	45,98
1 at. azote	= 88,52		54,02
1 at. cyanogène	= 163,85		100,00

523. *Préparation*. On obtient ordinairement le cyanogène au moyen du cyanure de mercure, qui, sous l'influence de la chaleur, se transforme en mercure et cyanogène. Le cyanure de mercure neutre et parfaitement sec ne donne que du cyanogène; mais s'il était humide, il fournirait de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et beaucoup de vapeur hydrocyanique.

En exposant à la chaleur le cyanure de mercure dans une petite cornue de verre, ou dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il commence bientôt à noircir, il se fond comme une matière animale, et le cyanogène se dégage en abondance. Ce gaz est pur tant que la chaleur n'est pas très-élevée; car si elle était portée jusqu'au point de fondre le verre, il se dégagerait un peu d'azote. Il se volatilise du mercure, et il reste toujours un charbon de couleur de suie, aussi léger que du noir de fumée.

A ce procédé, qui est celui qu'employa M Gay-Lussac, il faut ajouter celui qu'a fait connaître M. Dœbereiner. Quand on mêle de l'oxalate d'ammoniaque sec avec vingt ou trente fois son poids d'acide sulfurique bien concentré, et qu'on chauffe doucement, il se dégage du cyanogène. C'est que la composition de l'oxalate d'ammoniaque peut être représentée par de l'eau et du cyanogène, que l'acide sulfurique détermine la formation de l'eau, et par suite celle du cyanogène; mais il paraît que le gaz ainsi préparé contient toujours de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone qu'on ne peut pas en séparer.

ACIDE HYDROCYANIQUE.

524. *Propriétés.* C'est un liquide incolore, très-odorant, d'une saveur d'abord fraîche, puis brûlante; c'est peut-être le *plus énergique* des poisons connus. Une seule goutte, placée dans la gueule d'un chien, suffit pour lui donner la mort au bout de quelques secondes. La même quantité étant injectée dans les veines, l'animal tombe mort, comme s'il était atteint *par la foudre ou par un boulet de canon.* Quand on respire, même à très-faibles doses, la vapeur d'acide hydrocyanique, la langue, l'arrière-bouche et même le poumon sont frappés d'une sorte de paralysie superficielle et subite, qui ne se dissipe qu'au bout de quelques heures. Les surfaces atteintes par la vapeur semblent dépourvues de sensibilité, et font en quelque sorte l'effet d'un corps étranger, relativement aux parties voisines. L'ammoniaque détruit presque subitement l'effet de l'acide hydrocyanique, mais il faut, pour ainsi dire, que l'application du remède succède instantanément à celle du poison.

Sa densité à 7° est de 0,7058, et, à 18°, elle n'est que de 0,6969; il bout à 26° 5, et se congèle à environ 15° au dessous de 0. Il cristallise alors régulièrement et affecte quelquefois la forme fibreuse du nitrate d'ammoniaque. Le froid qu'il produit en se réduisant en vapeur, même dans un air dont la température est de 20°, est suffisant pour le congeler, ce qu'on observe aisément en mettant une goutte d'acide à l'extrémité d'une petite bande de papier ou d'un tube de verre. Il rougit faiblement le papier bleu de tournesol : la couleur rouge disparaît à mesure que l'acide s'évapore. La densité de sa vapeur, comparée à celle de l'air, est de 0,9476.

Cet acide, même à l'abri du contact de l'air, se décompose quelquefois en moins d'une heure; on peut le garder néanmoins quelquefois huit ou quinze jours sans altération. Quand il s'altère, il commence par prendre une couleur d'un brun-rougeâtre, qui se fonce de plus en plus, et bientôt il laisse une masse charbonneuse considérable, qui colore fortement l'eau ainsi que les acides, et qui exhale une odeur très-vive d'ammoniaque. Si le flacon qui contient l'acide ne ferme pas hermétiquement, il ne reste à la fin qu'une masse charbonneuse sèche qui ne colore plus l'eau.

L'acide hydrocyanique, en se décomposant, donne naissance à de l'ammoniaque qui reste combinée avec une portion d'acide à l'état d'hydrocyanate et à une matière charbonneuse nécessairement azotée puisqu'il ne se dégage pas d'azote. En effet, l'ammoniaque étant formée de trois volumes d'hydrogène et d'un d'azote, tandis que l'acide hydrocyanique renferme ces deux éléments à parties égales, les deux tiers de l'azote doivent rester unis au charbon et forment par conséquent un azoture de carbone.

L'acide hydrocyanique est décomposé par la pile en cyanogène et hydrogène. Il l'est aussi, mais très-imparfaitement, par une chaleur

rouge. Du carbone se dépose, de l'azote et de l'hydrogène se dégagent accompagnés de la plus grande partie de l'acide employé.

La vapeur de cet acide mêlée à l'oxigène ou l'air constitue un mélange détonant sous l'influence d'une chaleur rouge ou d'une étincelle électrique. Il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et l'azote est mis à nu. Aussi l'acide hydrocyanique au contact de l'air prend-il feu sur-le-champ par l'approche d'un corps en combustion.

L'hydrogène, le phosphore, l'iode, l'azote, le bore, le silicium et le carbone sont sans action sur lui.

Le chlore le fait passer à l'état de chlorure de cyanogène et d'acide hydrochlorique. Il en est probablement de même du brôme. Le soufre volatilisé dans sa vapeur l'absorbe très-bien, forme un composé solide, probablement semblable à celui qui résulte de l'union du cyanogène avec l'acide hydrosulfurique.

L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions.

Il agit sur les métaux et les oxides métalliques, à la manière de l'acide hydrochlorique dans la plupart des cas.

525. *Composition*. Elle est fort simple, car l'acide hydrocyanique est formé de :

1 at. cyanogène	= 165,85	ou bien	96,34
1 at. hydrogène.	= 6,24		3,66
2 at. acid. hydrocyan.	= 170,09		100,00

Ou bien encore de :

2 at. carbone	= 75,55	ou bien	44,27
1 at. azote	= 88,52		52,07
1 at. hydrogène	= 6,24		3,66
2 at. acide hydrocyan.	= 170,09		100,00

On le démontre aisément en l'analysant par l'oxide de cuivre à la manière des substances animales. La condensation de ses éléments se déduit de la densité de sa vapeur.

526. *Préparation*. On peut obtenir cet acide parfaitement pur en décomposant le cyanure de mercure par l'acide hydrochlorique. L'appareil qu'on emploie est formé d'une cornue tubulée, destinée à recevoir le mélange ; à son bec est adapté un tube horizontal d'environ six décimètres de longueur et un centimètre et demi de diamètre intérieur. Le premier tiers du tube, du côté du bec de la cornue, est rempli de petits morceaux de marbre blanc pour retenir l'acide hydrochlorique qui pourrait se dégager, ce qu'il faut toutefois tâcher d'éviter, car l'acide carbonique du marbre, se mêlant avec la vapeur d'acide hydrocyanique, empêcherait sa condensation. Les deux autres tiers du tube contiennent du chlorure de calcium fondu, également en petits morceaux, afin de condenser l'eau qui pourrait être mêlée avec la vapeur hydrocyanique. A l'extrémité de ce tube courbé convenablement est adapté le petit récipient destiné à recueillir l'acide. Il est nécessaire de l'entourer d'un mélange frigorifique ou au moins de

glace, pour qu'il en échappe moins à la condensation. L'acide se dépose ordinairement dans la première portion du tube, sur le marbre; mais une chaleur modérée suffit pour lui faire parcourir successivement toute la longueur du tube, et, pour l'amener dans le récipient. On On doit employer l'acide hydrochlorique en quantité inférieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer tout le cyanure. On réserve le résidu pour se procurer de l'acide hydrocyanique étendu d'eau. Par conséquent les doses qu'on emploie ordinairement sont trois de cyanure de mercure et deux d'acide hydrochlorique ordinaire concentré.

Dans cette opération il se forme toujours de l'hydrochlorate de chlorure de mercure, tandis que l'hydrogène d'une portion de l'acide s'unit au cyanogène pour faire l'acide hydrocyanique.

M. Vauquelin a proposé l'emploi d'un procédé différent. Il consiste à décomposer le cyanure de plomb par l'acide hydrosulfurique gazeux. Il se forme du sulfure de plomb et de l'acide hydrocyanique. L'appareil se compose d'un tube horizontal, qui se recourbe à l'une de ses extrémités pour s'engager dans le récipient refroidi, comme à l'ordinaire. A l'autre extrémité s'adapte un tube qui amène l'acide hydrosulfurique bien sec. Dans le tube horizontal on place le cyanure de mercure sec et pulvérisé, puis du carbonate de plomb également sec, pour absorber tout l'acide hydrosulfurique qui aurait échappé à l'action du cyanure de mercure. Enfin du chlorure de calcium fondu pour retenir l'eau que l'acide pourrait contenir. On fait dégager l'acide hydrosulfurique très-lentement et on chauffe doucement le tube dans toute sa longueur.

527. *État naturel.* L'acide hydrocyanique existe à ce qu'il paraît, mais probablement dans un état de combinaison mal connu, dans les feuilles de laurier cerise (*prunus laurocerasus*), les amandes amères, les amandes de cerises noires (*prunus avium*), les feuilles, les fleurs et les amandes de pêcher, et dans quelques végétaux analogues à ceux que nous venons de citer. Nous reviendrons sur cette question en nous occupant des HUILES ESSENTIELLES.

ACIDE CYANIQUE.

528. Cet acide remarquable découvert par M. Wöhler, est formé de

2 at. cyanogène	4 at. carbone	= 150,66 ou bien	35,29
	2 at. azote	= 177,04	41,18
	1 at. oxigène	= 100,00	23,53
1 at. acide cyanique		= 427,70	100,00

M. Wöhler n'a pu parvenir à l'isoler; les sels qu'il forme sont néanmoins assez stables; mais, lorsqu'on les traite par un acide puissant pour en dégager l'acide cyanique, celui-ci réagissant sur l'eau se transforme en ammoniaque et acide carbonique avec tant de rapidité que l'on croirait véritablement avoir agi sur un carbonate, si l'on s'en fiait

aux apparences. Il n'est peut-être pas impossible, toutefois, de parvenir à séparer l'acide cyanique, car M. Wöhler a remarqué que les cyanates traités par l'acide sulfurique exhalent une odeur de vinaigre, qui paraît due à une portion d'acide non décomposé. Son action sur l'eau est d'ailleurs complète et simple, comme on peut le voir dans le tableau suivant :

Produits employés.		*Produits obtenus.*	
1 at. acide cyanique	4 at. carbone 2 at. azote 1 at. oxigène	4 at. acide carb.	4 at. carbone 4 at. oxigène
6 at. eau	6 at. hydrog. 5 at. oxigène	4 at. ammon.	6 at. hydrog. 2 at. azote.

L'acide cyanique se produit en diverses circonstances : 1° lorsqu'on fait passer du cyanogène dans une dissolution alcaline. On obtient un cyanure métallique et un cyanate de la base employée ; il se forme en outre divers produits accidentels provenant de la destruction du cyanure et de celle du cyanate lui-même, ce qui rend les résultats fort compliqués. On remarque parmi ces produits du charbon azoté qui colore le liquide et les sels en brun, et des carbonates, soit de la base, soit d'ammoniaque. Le charbon azoté provient de l'altération du cyanure, l'acide carbonique et l'ammoniaque de celle du cyanate.

L'acide cyanique se produit encore mieux, lorsqu'on chauffe au rouge obscur un mélange à parties égales de cyanure de potassium et de fer anhydre et de peroxide de manganèse, l'un et l'autre réduits en poudre fine. La masse refroidie est traitée par de l'alcool à 86° de l'aréomètre de Gay-Lussac. On fait bouillir, on filtre, et par le refroidissement il se dépose du cyanate de potasse en écailles blanches cristallines.

L'acide cyanique semble encore se former lorsque l'on traite par les dissolutions alcalines le chlorure, le bromure et l'iodure de cyanogène.

ACIDE FULMINIQUE.

529. MM. Gay-Lussac et Liebig ont désigné sous ce nom un composé fort remarquable, éminemment fulminant, dans lequel ils ont trouvé

2 at. cyanogène
1 at. oxigène

C'est-à-dire précisément du cyanogène et de l'oxigène dans les proportions voulues pour constituer l'acide cyanique. On pourrait donc, ce semble, considérer l'acide fulminique comme identique avec l'acide cyanique. Et, en effet, le cyanate d'argent neutre, le fulminate d'argent neutre aussi, ont précisément la même composition ; mais si ce nouvel acide cyanique a la même composition et la même capacité de saturation que le précédent, il en diffère d'ailleurs par toutes les autres propriétés, autant qu'on peut en juger par les

sels qu'ils forment l'un et l'autre puisque l'on n'a pu isoler ces deux acides.

Nous allons les comparer pour faire ressortir les différences, en rappelant de nouveau que les fulminates correspondent aux cyanates, les bi-fulminates aux bi-cyanates, l'acide fulminique à l'acide cyanique, et que sous ces noms differents on désigne des corps strictement semblables quant aux proportions.

Le fulminate d'argent, celui de mercure, celui de zinc, et probablement tous les autres, sont très-fulminants par le choc ou la chaleur; il en est de même des fulminates doubles d'un alcali et de l'un des oxides précédents. Le fulminate de mercure, connu sous le nom de *mercure fulminant*, est employé pour faire les amorces des fusils à percussion.

Les cyanates ne sont pas fulminants.

Les fulminates à base insoluble, traités par les alcalis, ne perdent que la moitié de leur base et forment des fulminates doubles. Dans les mêmes circonstances la décomposition des cyanates est complète.

Le fulminate d'argent, traité par l'acide sulfurique ou oxalique, donne de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque; les cyanates fournissent de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Le fulminate d'argent traité par les acides hydrochlorique et hydriodique donne beaucoup d'acide hydrocyanique, et en outre un composé acide qui paraît contenir du cyanogène et du chlore ou de l'iode. Ce composé dans l'un ou l'autre cas possède la propriété de rougir la dissolution de peroxide de fer. L'acide hydrosulfurique décompose aussi ce fulminate avec production d'un nouvel acide rougissant les sels de peroxide de fer, contenant du soufre et du cyanogène; mais pendant la réaction il ne se dégage pas d'acide hydrocyanique.

Rien de semblable avec les cyanates, du moins l'acide hydrochlorique agit-il sur eux comme l'acide sulfurique.

Le fulminate d'argent chauffé à l'état de mélange avec le sulfate de potasse pour prévenir la détonation, fournit de l'acide carbonique, de l'azote et du sous-cyanure d'argent, qui est très-stable et qui ne se détruit que difficilement par la chaleur.

Le cyanate chauffé se réduit tranquillement et se transforme en argent métallique, charbou, acide carbonique et azote.

Ces détails suffisent pour montrer qu'il n'existe rien de commun entre ces deux acides, à la composition près. Il faut donc admettre que tout en étant formés des mêmes éléments, dans les mêmes proportions, ce sont réellement deux composés distincts, les molécules n'étant point sans doute au même état de condensation ou de disposition relative.

Comme on ne peut se procurer l'acide fulminique, et que la préparation des fulminates demande à être examinée avec soin, nous renverrons ailleurs sa description (ARGENT, MERCURE).

Il existe un acide désigné sous le nom de *carbazotique*, par M. Liebig; il ne renferme aussi que du carbone, de l'oxigène et de l'azote; mais l'azote et le carbone n'y sont pas dans les rapports convenables pour constituer le cyanogène. Par cette raison, il sera mieux de placer ce corps dans la chimie organique.

CHLORURE DE CYANOGÈNE.

530. Les premières recherches sur ce corps sont dues à M. Berthollet; mais c'est à M. Gay-Lussac et à M. Sérullas qu'on doit la connaissance de ses principales propriétés.

Le chlorure de cyanogène est gazeux à la température ordinaire; il est incolore, d'une odeur insupportable; il excite le larmoiement et produit une vive douleur lorsqu'il est mis en contact avec la peau, et que celle-ci se trouve légèrement entamée. Il est très-vénéneux, même en dissolution dans l'eau. Un ou deux grains suffisent dans cet état pour donner la mort à un lapin. La densité de ce gaz est égale à 2,116, d'après les proportions de ses éléments.

A 18° au dessous de 0, le chlorure de cyanogène se solidifie; il cristallise alors en très-longues aiguilles transparentes. A 12° ou 15° au dessous de 0, il se liquéfie et il reprend son état gazeux à quelques degrés au dessus de cette température. Il se liquéfie également sous une pression de 4 atmosphères, à la température de 20° c. au dessus de 0.

Le chlorure de cyanogène n'altère pas la couleur du tournesol, soit sec, soit humide. L'eau en dissout vingt fois son volume, et l'alcool cent fois, sans qu'il se produise d'altération apparente, même au bout d'un temps assez long. L'ébullition sépare le chlorure de cyanogène de sa dissolution aqueuse, ce qui fournit un moyen assez facile d'isoler cette substance de quelques autres qui se produisent avec elle. Toutefois cette ébullition en fait passer quelques portions à l'état d'acide carbonique, d'acide hydrochlorique et d'ammoniaque.

La potasse transforme le chlorure de cyanogène en chlorure de potassium et en cyanate de potasse. Aussi, quand on traite ce chlorure par une dissolution concentrée de potasse, puis, par un acide, se dégage-t-il subitement de l'acide carbonique (V. ACIDE CYANIQUE). Cette propriété remarquable, qui fixe les rapports du chlore et du cyanogène dans ce composé, se retrouve dans les corps que nous allons étudier :

Le chlorure de cyanogène est formé de

1 at. chlore	= 221,32	ou bien	57,46
1 at. cyanogène	= 163,85		42,54
2 at. chlorure de cyanog.	= 385,17		100,00

c'est-à-dire de 1 vol. chlore et 1 vol. cyanogène, sans condensation.

531. Le chlorure de cyanogène s'obtient par divers procédés, ou plutôt se forme dans quelques circonstances nécessaires à connaître.

M. Berthollet avait reconnu sa production dans les mélanges de chlore et d'acide hydrocyanique étendu d'eau. On peut l'obtenir de cette manière assez facilement. On fait passer un courant de chlore dans de l'acide hydrocyanique étendu d'eau, jusqu'à ce que le chlore soit en excès. On agite le liquide avec du mercure pour absorber l'excès de chlore, puis on le distille à une chaleur douce, en faisant passer les produits au travers d'un tube rempli de chlorure de calcium. A l'entrée du tube on peut placer quelques fragments de craie pour absorber l'acide hydrochlorique qui pourrait se dégager. On retient ainsi l'acide hydrochlorique et la vapeur d'eau ; il reste seulement un mélange de chlorure de cyanogène et d'acide carbonique que l'on fait passer au travers d'un large tube en U, refroidi à 20° au dessous de 0. Le chlorure de cyanogène se solidifie dans la courbure, et l'acide cabonique se dégage. Le tube recourbé étant isolé ensuite de l'appareil, on le bouche d'un côté, on y adapte de l'autre un tube à recueillir les gaz, on le sort du mélange réfrigérant, et peu à peu le chlorure de cyanogène reprend l'état gazeux, et peut être recueilli sur le mercure.

Les réactions qui se passent dans ce traitement seraient faciles à concevoir si le chlore se bornait à transformer l'acide hydrocyanique en acide hydrochlorique et en chlorure de cyanogène. Mais à l'aide de la chaleur, et peut-être sous l'influence de l'acide hydrochlorique, le chlorure de cyanogène se transforme en partie, par la décomposition de l'eau, en acide carbonique qui se dégage, et en hydrochlorate d'ammoniaque qui reste dans la dissolution. On peut étudier cette réaction dans le tableau suivant, où l'on voit les produits employés dans le sens vertical et les produits obtenus dans le sens horizontal.

		2 at. chlorure de cyanogène.		4 at. eau.
2 at. acide hydrochlorique	=	1 at. chlore	+	1 at. hydrogène
2 at. ammoniaque	=	1 at. azote	+	3 at. hydrogène
2 at. acide carbonique	=	2 at. carbone	+	2 at. oxigène.

La quantité de chlorure de cyanogène ainsi détruite est considérable ; on peut l'évaluer au tiers de celui que contenait la dissolution.

On peut encore préparer le chlorure de cyanogène par un autre procédé découvert par M. Sérullas. On prend cinq ou six grammes de cyanure de mercure pulvérisé, on les met dans un flacon d'un litre rempli de chlore pur, et on y ajoute la quantité d'eau nécessaire pour mettre le cyanure en bouillie liquide ; on bouche le flacon, et le mélange, abandonné pendant dix ou douze heures dans l'obscurité, se décolore entièrement et se transforme en bi-chlorure de mercure et

en chlorure de cyanogène. Comme on a eu soin d'employer le cyanure de mercure en grand excès, il ne reste pas de chlore libre ; mais le flacon peut contenir de l'air, et en outre de l'acide hydrochlorique et du cyanogène par suite de quelques réactions accidentelles. Pour s'en débarrasser, on plonge le flacon dans un mélange refroidi à 20° au dessous de 0. Le chlorure de cyanogène cristallise sur ses parois ; on le remplit de mercure également refroidi à — 20°, et l'on expulse ainsi les gaz étrangers. Enfin, on adapte au flacon un tube recourbé, on le sort du mélange réfrigérant, on le réchauffe même en promenant un charbon incandescent autour de lui, et peu à peu le chlorure de cyanogène reprenant son état gazeux, peut être recueilli sur le mercure.

BRÔMURE DE CYANOGÈNE.

532. Le brômure de cyanogène, découvert par M. Sérullas, est solide, très-volatil (car il entre en vapeur à 15° c.) cristallisable en cubes ou en longues aiguilles. Il est incolore, transparent; son odeur est piquante, très-pénétrante et cause beaucoup de malaise; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce corps est très-vénéneux; une goutte suffit pour tuer un lapin. Une dissolution concentrée de potasse le transforme en brômure de potassium et cyanate de potasse.

On obtient le brômure de cyanogène en faisant arriver du brôme sur du cyanure de mercure pulvérisé. L'action a lieu sur-le-champ avec dégagement de chaleur. Pour ne rien perdre, il faut mettre une partie de brôme dans une ampoule de verre, placer celle-ci au fond d'un tube bouché, ajouter par-dessus un peu de verre concassé, puis deux parties de cyanure de mercure. On recourbe l'autre extrémité du tube et on la fait plonger dans un flacon refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel marin; on chauffe alors très-légèrement l'ampoule pour faire passer le brôme sur le cyanure, et l'expérience se termine d'elle-même. Le brômure de cyanogène se condense entièrement dans le flacon. Les produits de cette opération sont du brômure de mercure et du brômure de cyanogène.

IODURE DE CYANOGÈNE.

533. Ce corps a été découvert également par M. Sérullas. Il est solide, volatil, cristallisable en longues aiguilles incolores et transparentes. Par une condensation trop rapide, sa vapeur se dépose en flocons neigeux; son odeur est très-piquante; il irrite vivement les yeux; sa saveur est caustique, mais néanmoins ce corps ne paraît pas très-vénéneux. Chauffé au rouge au contact de l'air; il se transforme en iode, azote et acide carbonique.

Il se dissout dans l'eau et mieux dans l'alcool. Ses dissolutions ne sont ni acides ni alcalines; la potasse liquide concentrée le décompose ; il se forme de l'iodure de potassium et du cyanate de potasse.

L'acide nitrique est sans action sur lui; l'acide sulfurique concentré

l'altère à la longue, se colore en rose, et en précipite l'iode. L'acide hydrochlorique le transforme en iode et en acide hydrocyanique. L'acide sulfureux dissous dans l'eau lui fait éprouver la même altération d'une manière subite. Le chlore sec est sans action sur l'iodure de cyanogène.

L'iodure de cyanogène est formé de :

1 at. iode	= 783,35	ou bien	82,71
1 at. cyanogène.	= 163,85		17,29
1 at. iodure de cyanog.	= 947,20		100,00

L'iodure de cyanogène s'obtient en mélangeant deux parties de cyanure de mercure et une partie d'iode, l'un et l'autre un peu humides. Le mélange est introduit dans une cornue que l'on chauffe doucement après en avoir engagé le col dans celui d'une grande cloche dont l'ouverture est fermée au moyen d'une feuille de papier. L'iodure de cyanogène se dépose dans la cloche sous forme de flocons neigeux colorés çà et là en rouge ou en rose. La coloration est due à des traces d'iodure de mercure que l'on sépare aisément par une nouvelle sublimation faite au bain-marie, ou bien dans un bain d'acide sulfurique, si l'on veut aller plus vite.

Les produits de cette réaction sont du bi-iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène.

SULFURE DE CYANOGÈNE.

534. Connaît-on un sulfure de cyanogène? C'est une question qui mérite examen, plusieurs composés paraissant propres à réaliser cette combinaison intéressante.

Le cyanogène et l'hydrogène sulfuré gazeux et humides se combinent, mais il ne peut en résulter du sulfure de cyanogène (521).

Le corps que l'on a considéré comme du sulfure de cyanogène fait partie de certains sels désignés sous le nom de sulfocyanures ; ces corps ont paru composés d'un radical métallique, de soufre et de cyanogène. En voici un exemple :

Potassium	1 atome
Soufre	2 atomes
Cyanogène	2 atomes

C'est-à-dire qu'il y a assez de soufre pour faire un bi-sulfure avec le potassium, et assez de cyanogène pour faire un cyanure. Après avoir admis que le cyanogène joue le rôle d'un corps simple, il paraîtra difficile peut-être d'admettre qu'un composé de soufre et de cyanogène puisse en faire autant ; c'est pourtant à ce résultat que l'on est conduit par les expériences de M. Berzélius sur cette matière.

Il faut donc admettre qu'il existe réellement un composé de :

1 at. cyanogène	= 163,85	ou bien	55,11
1 at. soufre	= 201,16		44,89
1 at. sulfure de cyanogène	= 365,01		100,00

535. Deux atomes de ce composé combinés avec 1 seul atome de potassium forment un sulfocyanure. Celui-ci, traité par l'eau et un acide puissant, tel que l'acide sulfurique, se transforme en sulfate de potasse et en un composé volatil, acide, qui peut être recueilli par la distillation. Il doit évidemment être formé de :

2 at. cyanogène
2 at. soufre
2 at. hydrogène

C'est l'acide hydrosulfocyanique, dans lequel le soufre et le cyanogène réunis jouent le rôle d'un corps simple. En comparant ce corps à l'acide hydrocyanique on se fera toujours une idée précise de ces réactions. Nous partirons pour l'acide hydrosulfocyanique de la composition suivante :

1 at. sulfure de cyanogène	=	365,01
1 at. hydrogène	=	6,24
2 at. acide hydrosulfocyanique	=	371,25

En supposant que la combinaison s'effectue sans condensation.

L'acide hydrosulfocyanique n'a pas été obtenu sec. En dissolution dans l'eau il est incolore, transparent, d'une odeur analogue à celle du vinaigre fort ; sa densité est de 1,02, lorsqu'il est très-concentré. Cet acide est volatil, mais à chaque distillation il abandonne un peu de soufre en se décomposant partiellement.

Son caractère le plus saillant est de former avec le peroxide de fer une combinaison cramoisi foncé. Les sulfocyanures en dissolution produisent cet effet sur tous les sels de peroxide de fer dissous. Mais ils partagent cette propriété avec d'autres corps (529.) (*V.* SULFOCYANURE DE POTASSIUM.)

L'acide hydrosulfocyanique diffère évidemment du composé formé par la combinaison du cyanogène et de l'acide hydrosulfurique gazeux, les proportions étant tout à fait différentes.

Il en est de même du nouvel acide formé en traitant le fulminate d'argent par l'acide hydrosulfurique. L'on voit que l'histoire du sulfure de cyanogène est loin d'être complète, et qu'elle réclame un nouvel examen.

SÉLÉNIURE DE CYANOGÈNE.

536. Le sélénium paraît jouer à l'égard du cyanogène le même rôle que le soufre (Berzélius. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 16, p. 45). On forme du moins des séléniocyanures, mais ils sont beaucoup moins stables que les sulfocyanures (*V.* SÉLÉNIOCYANURE DE POTASSIUM.

LIVRE DEUXIÈME.

—

537. Parmi les arts qui ont contribué au développement des sociétés humaines, l'art de produire à volonté le feu et d'en diriger convenablement les effets doit, sans aucun doute, être placé au premier rang. C'est lui qui a permis à l'homme de s'établir dans des régions trop froides pour sa constitution, et de lutter avec avantage contre les rigueurs des climats les plus âpres. C'est encore lui qui nous a livré cette foule d'instruments puissants ou commodes, au moyen desquels nous avons pu façonner à notre gré toutes les substances que la surface du globe nous présente. Les matières premières de cet art forment la base d'un commerce immense, et comme la production en est presque toujours limitée, toutes les économies qu'on peut introduire dans leur emploi, tournent nécessairement au profit de la population en contribuant à son bien-être ou à son acroissement.

On peut de bien des manières élever la température d'un corps. Mais si nous mettons de côté l'action échauffante de la lumière solaire et la haute température qui se développe par la réunion subite des électricités de noms contraires, il ne reste à notre disposition que des procédés basés sur la combinaison chimique des corps entre eux.

La température s'élève plus ou moins, en effet, toutes les fois que deux corps se combinent. Mais dans le cas actuel, on se trouve renfermé dans des limites étroites par les considérations d'économie Beaucoup de corps sont doués d'affinités assez énergiques, pour produire une dose de chaleur considérable, au moment où ils contractent des combinaisons intimes ; mais on doit exclure tous ceux qui ne présentent d'ignition qu'en donnant naissance à des composés vénéneux, tous ceux qui sont d'un prix trop élevé, enfin ceux qui exigeraient l'emploi de quelques appareils compliqués. Il ne reste en définitive que le charbon et l'hydrogène comme combustibles, et l'oxigène répandu dans l'air comme corps comburant. Par un arrangement dont on ne saurait trop admirer la sagesse et la grandeur, ces trois matières reprennent par l'acte de la végétation leur disposition première, à mesure que la combustion en modifie l'arrangement. L'homme possède donc une source indéfinie de chaleur ; mais il doit en ménager l'emploi, de manière à la rendre profitable à un plus grand nombre d'individus.

Les matières qui sont appliquées à la production de la chaleur sont le charbon, le bois, la tourbe et la houille. Les produits qui résultent de leur combustion parfaite sont de l'acide carbonique pour le premier de ces corps, et de l'acide carbonique et de l'eau pour les autres. Cette combustion parfaite n'est pas toujours facile à réaliser; de là des pertes considérables de chaleur. Lorsqu'elle se réalise, il faut encore avoir soin d'appliquer au but proposé, et seulement à ce but, toute la chaleur produite, sinon des pertes non moins grandes se présentent encore.

Nous avons donc à examiner les diverses espèces de combustibles, sous le double rapport de leur production et de leur nature chimique. Nous avons à étudier, en outre, dans les diverses espèces d'appareils à combustion les dispositions qui conviennent le mieux à la combinaison complète du charbon ou de l'hydrogène avec l'oxigène de l'air, et celles qui sont les plus favorables au transport de la chaleur dégagée sur le corps qu'on se propose d'échauffer.

La liaison intime qui existe entre les phénomènes de l'éclairage et ceux du chauffage, nous aurait portés à placer dans ce même livre l'histoire complète du premier de ces arts ; mais s'il est facile d'exposer tout ce qui concerne l'éclairage au gaz, sans sortir du cercle des phénomènes, qui ont pu trouver leur place dans le livre précédent, il n'en est pas de même de l'éclairage par les corps gras. Pour bien en concevoir les divers accidents, il faut avoir acquis sur la nature de ces corps des notions qui seront exposées plus loin. (Voyez Huiles, Cire, Acides organiques.) Nous reviendrons en conséquence, plus tard, sur l'éclairage ordinaire qui diffère d'ailleurs, à tant d'égards, de celui qu'on pratique depuis quelques années au moyen du gaz hydrogène carboné, et nous placerons au contraire, ici, ce nouvel art comme une dépendance nécessaire de l'histoire des carbures d'hydrogène que nous avons tracée dans le livre précédent.

Nous allons examiner, en conséquence, les bois, les charbons, les tourbes et les houilles, ainsi que les modifications que l'on fait éprouver à ces corps sous le point de vue du chauffage.

CHAPITRE PREMIER.

Des diverses espèces de bois et de leur emploi comme combustibles.

538. En nous occupant de la chimie organique, nous envisagerons le bois sous le point de vue de sa composition, de ses réactions à l'égard des autres corps, des altérations que lui font subir les alcalis, les acides, etc. Ici nous ne nous occuperons que des parties de son histoire chimique, qui s'appliquent à son emploi au chauffage ou à la fabrication du charbon.

Les bois que l'on emploie au chauffage peuvent être regardés comme étant formés de fibres ligneuses, pour la plus grande partie, d'une quantité plus ou moins forte d'eau qui s'en sépare à une température de 100°, d'une petite portion de matière soluble dans l'eau, enfin de quelques matières minérales qui constituent les cendres; quelquefois encore les bois sont imprégnés de matières résineuses. Les proportions relatives de ces divers corps varient beaucoup.

539. Les bois qu'on nomme verts, c'est-à-dire ceux qui viennent d'être coupés, renferment une quantité d'eau libre assez considérable, mais ils la perdent en grande partie par leur exposition à l'air. La portion d'eau que les bois verts contiennent s'élève en général à 40 centièmes, celles qu'ils abandonnent à l'air peut s'estimer au cinquième ou au sixième de leur poids, suivant les espèces et l'âge. Quelle que soit d'ailleurs la durée de cette exposition, ils en retiennent toujours une quantité qui équivaut en général au quart ou au cinquième de leur poids. On peut donc considérer les bois de chauffage comme étant toujours accompagnés d'une quantité d'eau libre égale environ au quart de leur poids. Une température de 100° la leur enlève, mais si on les expose de nouveau à l'air après cette dessiccation, ils ne tardent pas à la reprendre en partie, et au bout de quelque temps ils en ont absorbé 10 centièmes environ.

540. La proportion des cendres varie suivant la nature du bois; elle varie encore dans le même bois en raison de son âge, enfin elle n'est pas a même dans la partie ligneuse proprement dite et dans l'écorce. C'est ce que les recherches de M. Th. de Saussure ont mis parfaitement en évidence En effet, d'après ce célèbre observateur, on trouve dans :

1000	parties de jeunes branches de chêne écorcées	4 de cendres
Id.	de leur écorce	60
Id.	d'un tronc de chêne de 2 décim. de diamètre	2
Id.	de son écorce	60

Joignons ici les résultats obtenus par M. Berthier (*Ann. de chim. et de ph.*, t. 32, p. 248), et nous aurons sur ce point des idées très-exactes.

1000	parties de	bois de tilleul donnent. . . .	50 de cendres.
Id.	—	bois de chêne.	25
Id.	—	noisetier, sureau à grappe, mûrier blanc	16
Id.	—	faux ébenier.	12
Id.	—	bouleau.	10
Id.	—	sapin.	8

La nature des cendres varie suivant les espèces. Nous les examinerons plus tard sous ce point de vue. Mais on peut en général les considérer comme étant formées de beaucoup de carbonate de chaux ou de magnésie, d'un peu de phosphate de chaux, de chlorure de potassium, de sulfate et de carbonate de potasse, enfin de silice libre ou combinée avec de la potasse ou de la chaux.

541. Quant à la matière qui peut se dissoudre dans l'eau ou l'alcool, les bois ordinaires de chauffage n'en contiennent que des quantités peu considérables. Les bois résineux comme le pin ou le sapin sont toujours chargés d'une quantité de matière soluble dans l'alcool, en proportion très-variable sans doute, mais sur laquelle nous n'avons pas de données positives. Du reste, comme ces matières solubles à l'eau ou à l'alcool sont elles-mêmes combustibles, à l'exception de quelques sels que nous avons déjà compris dans les cendres, il n'en résulte pas moins des faits précédents qu'un bois de chauffage ordinaire renferme deux ou trois centièmes de cendres au plus, et vingt ou vingt-cinq centièmes d'eau libre. Reste environ 78 ou 73 p. 100 de matière ligneuse ou combustible.

542. La composition de cette matière va compléter l'ensemble des notions que nous avons dû réunir ici. Elle a été donnée d'une manière extrêmement exacte par MM. Gay-Lussac et Thénard. Il résulte de leurs analyses que la fibre ligneuse est toujours identique dans sa composition quoique fournie par diverses plantes. Ils ont comparé beaucoup de végétaux sous ce point de vue, bien qu'ils n'aient publié que les deux analyses que nous reproduisons ici. Elles ont été faites sur des bois desséchés à 100°.

	Fibre ligneuse du chêne.	*Id.* du hêtre.	Moyenne.
Carbone.	52,55.	51,45.	52
Oxigène et hydrog. dans les proportions pour faire de l'eau.	47,47.	48,55.	48
	100,00	100,00	

ou bien encore

	Chêne.	Hêtre.	Moyenne.
Carbone.	52,53	51,45	52,0
Hydrogène.	5,27	5,41	5,3
Oxigène.	42,29	43,14	42,7
	100,	100,	100,

La partie ligneuse du bois peut donc être considérée comme un composé de 52 parties de carbone et de 48 d'eau ou du moins d'hydrogène et d'oxigène dans les proportions qui constituent ce corps. Le résultat le plus immédiat de cette analyse, relativement au chauffage, se découvre aisément si l'on compare les données précédentes avec les produits de la combustion complète du bois. Ces produits doivent être de l'acide carbonique et de l'eau. Il est évident que l'hydrogène et l'oxigène ne joueront aucun rôle puisqu'ils se trouvent déjà réunis dans les proportions convenables. Bien loin de contribuer à la production de la chaleur en s'évaporant à l'état d'eau, ils en absorberont au contraire. C'est donc le charbon seul qui dégage de la chaleur dans la combustion du bois, et 100 parties de bois sec,

représentant 52 parties de charbon, exigeront 138 parties d'oxigène pour leur combustion complète, en produisant une quantité de chaleur capable de fondre 4888 parties de glace, ou bien d'élever de 0° à 100° une quantité d'eau d'un quart moindre, c'est-à-dire 3666 parties. Les résultats des expériences de MM. Rumford et Hassenfratz sont tout à fait d'accord avec la théorie. Le premier ayant toujours trouvé 3600 à 3680 en faisant usage de bois séchés; le second ayant obtenu 3675 dans les mêmes circonstances. D'après M. Péclet 3/4 de la chaleur produite sont entraînés par le gaz et 1/4 dispersé par le rayonnement. Nous verrons plus tard que ce rapport doit varier (546).

545. Il est évident, d'après ce que nous venons d'exposer, que si dans le bois l'hydrogène et l'oxigène ne sont pas à l'état d'eau, ils se rapprochent tellement par leur état de condensation de cet ordre de combinaison que la différence est insensible. D'où résulte, comme règle certaine, que la chaleur produite par la combustion d'un bois, pourrait être assez bien prévue en examinant la densité de ce bois, car l'eau, tant hygrométrique que combinée, doit peu altérer la densité de bois, et tout l'excès de pesanteur spécifique de celui-ci doit être attribué au charbon. Aussi M. de Rumford, en opérant avec les précautions convenables, a-t-il trouvé la densité de la fibre ligneuse identique dans tous les bois, et variant à peine de 1,46 à 1,53. D'après cela, la vraie densité d'un bois humide pourrait exprimer sa valeur; mais il est presque impossible d'avoir la densité réelle du bois. Les vides laissés par les fibres entre elles ne se remplissant pas, il en résulte que la plupart des bois en masse sont plus légers que l'eau, ce qui ne devrait jamais arriver, si on ne considérait que leur composition chimique. C'est ce qu'on observe dans le tableau suivant, qui offre les densités prises par Brisson.

Nature du bois.	Densité.	Nature du bois.	Densité.
Grenadier.	1.35	Cerisier.	0.75
Gayac, ébène.	1.33	Oranger.	0.70
Buis de Hollande.	1.32	Coignassier.	0.70
Chêne de 60 ans (le cœur).	1.17	Orme (le tronc).	0.67
Néflier.	0.94	Noyer de France.	0.67
Olivier.	0.92	Poirier.	0.66
Buis de France.	0.91	Cyprès d'Espagne.	0.64
Mûrier d'Espagne.	0.89	Tilleul.	0.60
Hêtre.	0.85	Coudrier ou noisetier.	0.60
Frêne (le tronc).	0.84	Saule.	0.58
Aune.	0.80	Thuya.	0.56
If d'Espagne.	0.80	Sapin mâle.	0.55
Pommier.	0.79	Peuplier blanc d'Espagne.	0.52
If de Hollande.	0.78	Sapin femelle.	0.49
Prunier.	0.78	Peuplier.	0.38
Erable.	0.75	Liége.	0.24

Tous ces bois étant à peu près identiques relativement à leur composition élémentaire, on voit que la densité des masses n'exprime rien d'applicable au chauffage, du moins avec précision, car pour les bois plus légers que l'eau la densité augmente quand on les mouille, tandis qu'elle devrait diminuer. Tout ce que l'on peut dire c'est que pour des bois *également secs*, les plus denses sont les meilleurs.

544. Ce qui donne la véritable valeur d'un bois à brûler, c'est son poids absolu à l'état sec. Cependant, on est dans l'usage de vendre et d'employer cette matière au volume. Si l'on prenait le volume réel du bois, la densité précédente en donnerait le poids à peu près; mais comme on mesure un tas de bûches superposées, et que ces bûches plus ou moins tortueuses laissent entre elles des vides variables, les données précédentes ne peuvent diriger à cet égard. On sait pourtant que plus le bois est gros, plus la mesure pèse, à tel point que le stère de grosses bûches pèse souvent le double de la même mesure en bois menu de la même espèce. On peut conclure de ce qui précède, que les bois à brûler les meilleurs sont les plus secs, les plus gros et les plus denses. et que les plus mauvais sont les bois légers, menus et verts, quand on les achète à la mesure. En effet, les prix se forment assez bien de ces trois éléments combinés. Si on achetait les bois au poids, on aurait une égalité presque absolue pour les bois secs, et une infériorité d'autant plus grande pour les autres, qu'ils contiendraient plus d'eau. Observons toutefois que les bois pesants ou légers, gros ou menus, ne sont pas également propres à tous les genres de chauffage, bien qu'ils aient la même composition.

545. Nous n'avons pu présenter sur la question qui nous occupe que des données si vagues, qu'il faut saisir avec avidité les résultats publiés par M. Berthier, comme faits de pure pratique.

Nature du bois.	Etat du bois.	Poids du metre. cube en kilog.	Poids du pied cube en livres.
Chêne des futaies des environs de Moulins.	Coupé depuis un an, en bûches refendues.	375	26
Id.	Coupé en quatre.	515	34
Chêne de la forêt de Monadier, près Moulins.	Gros bois coupé depuis 3 ans, refendu.	386	26.3
Id.	Coupé en quatre.	485	33
Chêne des environs de Cahors.	Coupé depuis un an.	525	36
Chêne de charbonnage.	Même, long de 30 pces.	220 à 262	15 à 18
Hêtre des environs de Moulins.	En gros rondins refendus.	400	30
Id.	Vermoulu en partie.	375	26
Bouleau des environs de Moulins.	En très-gros rondins.	440	30
Tremble de charbonnage.	»	190 à 220	13 à 15
Sapin de Moutiers.	En gros bois.	300 à 340	21 à 22

On voit d'après ce tableau, que pour des bois de qualités usuelles les variations se renferment dans des limites plus étroites qu'on n'aurait pu l'espérer, en ayant égard à toutes les circonstances signalées. On peut donc, dans les arts, compter sur les moyennes suivantes :

	Poids du pied cube.	Poids du stère.
Chêne, hêtre, bouleau en grosses bûches.	30 livres	450 kilog.
Sapin en grosses bûches.	22	325
Chêne ou tremble de charbonnage. . . .	15	225

Ne perdons pas de vue cependant que les nombres se rapportent au bois séché à l'air, et que le bois vert perd, sans changer beaucoup de volume, une quantité très-considérable d'eau. Ne perdons pas de vue non plus, que la même espèce de bois varie dans son poids spécifique par l'âge, le climat et la nature du sol. Néanmoins les variations sont plus resserrées qu'on ne pourrait le croire au premier abord. Pour le prouver, il suffira de citer ici les résultats obtenus en Amérique, par M. Marcus Bull.

	Poids du mètre cube en kilog.
Chêne blanc.	479
Frêne d'Amérique.	451
Hêtre.	404
Bouleau.	299(1)
Pin.	250
Peuplier.	221

Ces faits sont assez importants à connaître, soit que l'on considère les bois sous le rapport de leur valeur, soit qu'on ait besoin d'en comparer l'effet utile dans les travaux en grand, avec celui des autres combustibles dont nous allons nous occuper.

546. Lorsqu'on veut employer les bois comme combustible, il y a plusieurs considérations à examiner; mais elles se rattachent toutes à sa manière de brûler. En effet, un bois léger est toujours pénétrable à l'air, il se déchire quand on le chauffe, et brûle bien plus rapidement qu'un bois dense dont les portions intérieures éprouvent une véritable distillation dans les mêmes circonstances. En sorte que lorsque les gaz qu'ils contenaient se sont dégagés et ont produit leur effet sous forme de flamme, le charbon produit par le bois dense pèse au moins quinze ou vingt fois plus que celui qui provient du bois léger. Ce charbon est en outre plus compacte, et offre moins de surface à l'air. Par ces divers motifs, il ne se consume qu'avec lenteur, proportionnellement à l'autre. Or, il est évident, et les dernières expériences de M. Péclet l'ont bien prouvé, que le pouvoir rayonnant du charbon rouge est très-supérieur à celui des flammes; d'où l'on doit conclure que les bois, en brûlant, offriront entre la chaleur entraînée par les gaz et la chaleur rayonnée un rapport très-variable. Les bois les plus denses rayonneront le plus, les bois les plus légers rayonneront le moins.

---

(1) Le bouleau de M. Marcus Bull était certainement dans des circonstances particulières, car pour le même âge et la même grosseur de bûches, il diffère en France très-peu du chêne et du hêtre.

Les bois légers devront donc être exclus de tous les chauffages où le rayonnement joue un grand rôle, et seront au contraire très-profitables dans les occasions où on a besoin de communiquer une température élevée à des objets éloignés du foyer, ou une température uniforme à des corps solides en grandes masses. Tels sont les motifs de leur préférence pour les verreries, les fabriques de porcelaine, etc. Pour ces dernières on refend même les bûches, soit pour rendre la combustion encore plus prompte, soit pour éviter l'introduction d'une masse inutile d'air dans le fourneau. On pourrait obtenir le même effet avec un bois dense, mais il faudrait pour cela le refendre en bûchettes plus minces encore, et les soumettre à une dessiccation très-forte, avant d'en faire usage.

Les bois denses seront au contraire préférables pour le chauffage des chaudières ou de tous les appareils de ce genre, le rayonnement pouvant alors agir directement sur la surface à échauffer, et l'équilibre de température s'établissant de lui-même dans les liquides soumis à l'action du feu. Ils seront préférables, à plus forte raison dans le chauffage des cheminées ordinaires, où le rayonnement joue le plus grand rôle. Ils seront même préférables pour les poêles ou les calorifères, par la lenteur de leur combustion qui permet sans charger très-souvent l'appareil d'obtenir une température uniforme dans les salles qu'il s'agit de chauffer. Mais abstraction faite de cette considération secondaire, les diverses espèces de bois produiront le même effet utile dans ces sortes d'appareils. Au moins M. Marcus Bull a-t-il observé que les rapports extrêmes entre un grand nombre de variétés de bois, brûlés dans un poêle disposé de manière à perdre le moins possible de chaleur, étaient comme 15 : 16, ce qui équivaut à l'égalité pour des expériences de cette espèce.

547. Les espèces qui fournissent en France la plus grande partie du bois à brûler; sont le hêtre, le charme, le chêne, le bouleau, le tremble le châtaignier, le sapin, le pin.

On distingue les bois à brûler en plusieurs qualités : les principales sont: le *bois neuf*, le *bois flotté* et le *bois pelard*. Le bois neuf est celui qui a été transporté du lieu de la coupe à celui de la consommation, en voiture ou en bateau. Le bois flotté a été transporté par trains en grande partie submergés. Le bois pelard n'est autre que du bois de chêne écorcé, dont l'écorce a été vendue aux tanneurs. Ce sont de jeunes branches qui servent au chauffage des fours, etc.

548. M. Héron de Villefosse évalue à 9,804,928 cordes, chacune de deux stères et trois quarts, la production annuelle de la France en bois de chauffage. Ce produit fournit un revenu net de 84,165,646 fr. La France suffit presque à sa consommation; mais le tableau des importations des années de 1819 à 1826 montre que le chiffre de l'importation s'est élevé de 69,000 stères à 124,000, en nombres ronds. Quoique cette augmentation ait été graduelle et constante, comme le bois de chauffage importé chaque année représente à peine le deux centième de la consommation totale, l'équilibre serait bientôt rétabli, si les usines à fer se livraient toutes aux traitements par la houille, ce qui ne peut tarder de se réaliser pour la plupart d'entre elles.

CHAPITRE II.

Préparation du charbon de bois.

549. Le bois que l'on destine au chauffage ne peut pas toujours y être immédiatement employé. Une foule d'usages exigent une matière qui puisse brûler sans flamme ni fumée, et qui puisse donner une température plus élevée que celle qu'on obtient du bois. Ces conditions se réalisent dans le charbon de bois ; aussi sa consommation est-elle très-considérable, ce qui nous oblige à donner quelque étendue à l'examen des procédés qu'on applique à cette fabrication.

Nous avons vu que le bois séché à l'air se compose à peu près de :

Carbone. . .	38,48
Eau combinée.	35,52
Cendre. . . .	1,00
Eau libre. . .	25,00
	100,00

Il résulte de là que si on pouvait séparer l'eau du bois, on obtiendrait 38 à 40 de charbon retenant les cendres. Toutefois, les procédés ordinaires de carbonisation n'en donnent que 15 ou 17 p. 100, et les procédés les plus parfaits n'en fournissent guère plus de 27 ou 28 p. 100. Il y a donc dans tous ces procédés des causes inévitables de perte dont il importe d'apprécier la nature et l'étendue.

550. Le procédé sur lequel repose la fabrication du charbon est fondé sur la tendance qu'ont l'hydrogène ou l'oxigène à se transformer en produits gazeux à une température élevée, tandis que le charbon est absolument fixe à quelque température qu'on le soumette ; mais malheureusement l'hydrogène ou l'oxigène à cette haute température réagissent sur le charbon, et donnent naissance à de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique ou de l'oxide de carbone. A une température plus basse, d'autres produits se forment encore, et ceux-ci entraînent aussi du carbone : ce sont de l'acide acétique, une huile volatile et une espèce de goudron. Rien de plus aisé que de s'en convaincre par expérience.

551. On place dans un fourneau à réverbère une cornue de grès remplie aux trois quarts de sciure ou de petits copeaux de bois ordinaire; à son col est adapté une allonge qui se rend dans un récipient tubulé, et de ce récipient, part un tube qui conduit les gaz dans les flacons pleins d'eau destinés à les recueillir. On chauffe peu à peu la cornue jusqu'au rouge. La décomposition se manifeste, même avant cette température, par un dégagement de gaz accompagnés de vapeurs blanches qui se font remarquer pendant toute sa durée. Les gaz se rendent dans les flacons, tandis qu'il se condense dans le ballon intermédiaire de l'eau, de l'acide acétique et une huile empyreumatique. Cette huile est ordinairement épaisse et fortement colorée en brun ; une petite portion est dissoute dans l'acide acétique, qui lui-même est dissous dans l'eau; une autre portion est entraînée par les gaz ; c'est à elle que sont dues l'odeur empyreumatique qu'ils ont tou-

jours, et les vapeurs blanches qui les accompagnent. On obtient pour résidu dans la cornue, le charbon que n'ont pu emporter, soit isolément, soit réunis, l'hydrogène et l'oxigène du bois. Les différents produits obtenus se forment successivement en raison de leur degré d'oxigénation; l'eau et l'acide carbonique étant tous deux très-oxigénés se forment les premiers, le gaz oxide de carbone et l'acide acétique l'étant moins ne se forment qu'après; et ce n'est qu'en dernier lieu que sont produits l'huile qui ne l'est que peu, et le gaz hydrogène carboné qui ne l'est pas. On conçoit qu'il doit en être ainsi; car tant que le bois contient beaucoup d'oxigène, il ne peut pas y avoir production de matière huileuse ou d'hydrogène carboné, puisque ce gaz convertit ces corps en eau et en gaz acide carbonique. A la vérité tous ces différents produits se dégagent à la fois, pendant l'expérience; mais cela tient évidemment à ce que le bois qui est au centre de la cornue est beaucoup moins échauffé que celui qui touche ses parois; la décomposition n'a donc pas lieu d'une manière uniforme, et tandis qu'elle se termine sur une couche, elle commence à s'opérer sur la suivante. Si, lorsque la température est très-élevée, on n'obtient point d'huile, point d'acide acétique, c'est que ces corps ne peuvent exister à cette température, ou que s'ils se formaient, ils seraient détruits à mesure de leur production.

552. Plus on peut extraire d'oxigène et d'hydrogène à l'état d'eau, plus il reste de charbon. C'est ce qu'on aperçoit aisément dans les calculs suivants, que nous exprimerons en atômes pour plus de simplicité.

En transformant le bois sec en carbone et eau, on a 20 at. carbone et 12 at. eau, ou bien 52,75 carbone et 47.25 eau pour 100.

Quand l'eau en vapeur passe sur du charbon incandescent, elle se transforme en hydrogène demi-carboné et en oxide de carbone. Il est évident que les produits du bois sec pourraient devenir, si cette condition était entièrement réalisée, 2 at. carbone, 6 at. hydrogène demi-carboné et 12 at. oxide de carbone. On aurait dans ce cas 5 parties de charbon seulement pour 100 de bois. Avec le bois ordinaire contenant 25 pour 100 d'humidité, il n'y aurait même pas assez de charbon pour faire passer toute l'eau, à l'état d'oxide de carbone et d'hydrogène demi-carboné, par conséquent tout le charbon disparaîtrait.

Ceci montre assez combien il importe de ne pas élever la température du bois jusqu'au rouge, avant d'avoir chassé toute l'eau qu'une température basse peut enlever. Mais dans l'application ces conditions extrêmes ne peuvent jamais se réaliser ni l'une ni l'autre; seulement il importe de se tenir en garde contre les inconvénients que cette théorie indique. En effet, ce qui se passe dans une cornue avec de la sciure de bois se reproduit exactement dans une bûche dont on élève la température. La surface extérieure s'échauffe la première, et à mesure qu'elle se charbonne les couches internes reçoivent successivement toutes les températures et fournissent à la fois tous les genres de produits que des températures variées font naître dans cette distillation.

553. Les pertes sont donc véritablement inévitables; mais comme elles varient ou peuvent varier dans de larges limites avec la température, il est

nécessaire de se former des idées nettes sur ce point. Voici ce qui résulte des recherches de M. Karsten :

Si l'on expose pendant longtemps des copeaux de bois à une température qui ne s'élève pas au dessus de 150° c., il vient un moment où l'on n'y observe plus aucun changement de poids. Dans cette opération, le bois séché à la température de l'air perd 66 à 69 p. 100 de son poids. Séché à la température de l'eau bouillante, il perdrait tout au plus de 56 à 59. p. 100. Ainsi, le résidu qui ressemble parfaitement au charbon de bois ordinaire, si ce n'est que le premier offre un aspect un peu plus mat, pese de 41 à 44 p. 100 de la quantité réelle de bois qui a éte employée, abstraction faite de l'humidité. Cette substance charbonneuse est ce que M. de Rumford a nommé la charpente ou le squelette des plantes ; ce savant l'a regardée comme étant un charbon pur ; mais M. Karsten, d'après ses propres expériences, regarde ce produit comme une fibre végétale imparfaitement décomposée, retenant encore des gaz, et non point comme un charbon pur.

Les produits de cette décomposition lente sont très-différents de ceux que l'on obtient par une décomposition opérée à l'aide d'une chaleur rapidement augmentée. Le bois de charme commun, qui, dans une carbonisation rapide, donne les produits ordinaires des bois distillés, et fournit en charbon 13,5 p. 100, développe sous une élévation lente de température beaucoup plus d'eau, de gaz hydrogène carboné et de gaz acide carbonique, il fournit alors 26,1 pour 100 de charbon, c'est-à-dire à peu près deux fois autant que dans le cas d'une carbonisation rapide.

554. La quantité de charbon que l'on peut obtenir de la fibre végétale au moyen de la distillation, paraît n'être pas très-variable dans nos espèces de bois, quoi qu'en ait dit Proust, dont les résultats doivent sans doute leurs variations à quelque circonstance dépendante de la température. C'est au moins ce qui se déduit des recherches de M. Karsten, dont nous allons présenter, dans un tableau synoptique, les résultats relatifs à vingt-une sortes de bois. Dans tous ces essais, la matière était employée à l'état de copeaux, qui, pendant plusieurs jours, avaient été parfaitement séchés en plein air, à une température de 15 à 18° centigrades. La même espèce de matière fut d'une part soumise à une carbonisation très-rapide, pour laquelle, dès le commencement de la distillation, on employa la chaleur de l'incandescence, et, d'autre part, à une température que l'on fit monter très-lentement jusqu'à ce même point. La teneur en cendre fut déterminée avec soin, au moyen de l'incinération du charbon sous la moufle d'un fourneau d'essai (1); le poids de la cendre est defalqué de celui du charbon dans le tableau qui va suivre :

---

(1) Il est probable que le courant d'air a occasionné une perte dans les cendres. Les conclusions relatives au charbon n'en sont pas moins bien réelles.

Bois soumis à la distillation.	Quantités obtenues de 100 parties de bois.			
	Par la carbonisation rapide.		Par la carbonisation lente.	
	Charbon.	Cendres.	Charbon.	Cendres.
Jeune chêne.	16.39	0.15	25.45	0.15
Vieux *id.*	15.80	0.11	25.60	0.11
Jeune hêtre (*fagus silvatica*).	14.50	0.375	25.50	0.375
Vieux *id.*	13.75	0.4	25.75	0.4
Jeune charme commun (*carpinus betulus*).	12.80	0.32	24.90	0.52
Vieux *id.*	13.30	0.35	26.10	0.35
Jeune aune.	14.10	0.35	25.50	0.55
Vieux *id.*	14.90	0.40	25.25	0.40
Jeune bouleau.	12.80	0 25	24.80	0.25
Vieux *id.*	11.90	0.30	24.40	0.30
Jeune sapin (*pinus picea*).	14.10	0.15	25.10	0.15
Vieux *id.*	13.90	0.15	24.85	0.15
Jeune pin (*pinus abies*).	16.00	0.225	27.50	0.225
Vieux *id.*	15.10	0.25	24.50	0.25
Jeune pin de Genève (*pinus silvestris*).	15.40	0.12	25.95	0.12
Vieux *id.*	13.60	0.15	25.80	0.15
Tilleul.	12.90	0.40	24.20	0.40
Paille de seigle.	13.10	0.30	24.30	0.30
Fougère.	14 25	2.75	25.20	2.75
Tige de roseau.	12.95	1.70	27.75	1.70
Bois de bouleau qui pendant plus de cent ans avait servi d'étançon dans un mur et s'était bien conservé.	12.15		25.10	

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce tableau pour y remarquer un résultat général que voici : quelque différence que présentent aux yeux les fibres végétales des graminées, des fougères et des diverses espèces de bois, ces matières donnent toutes des quantités presque égales de charbon dans la distillation. Les différences que l'on observe çà et là, peuvent provenir de ce qu'il est impossible de maintenir continuellement au même degré la température du bain de sable. En admettant cette explication, la carbonisation rapide est certainement celle où les résultats devaient le plus différer entre eux, parce que dans ce cas il est encore plus difficile de mesurer exactement la température. La quantité de charbon obtenue par le moyen de la carbonisation rapide varie en effet pour 100 parties de la matière employée entre 11,90, produit du vieux bois de bouleau, et 16,36, produit du jeune bois de chêne ; tandis que dans la carbonisation lente, la quantité de charbon obtenue qui est à

peu près le double, ou tout au moins moitié en sus ne varie qu'entre 24,20, produit du bois de tilleul, et 27,50, produit du jeune bois de pin. C'est ce maximum qu'il faut tâcher d'etteindre, ou même de dépasser, car dans les expériences en petit, l'influence de l'air qui rentre dans les vases pendant que le charbon est encore rouge, se fait beaucoup plus sentir que dans les opérations en graud, exécutées avec les soins convenables.

555. Fixons d'abord la limite à laquelle doivent s'arrêter les produits dans les circonstances ordinaires. Nous pouvons y arriver aisément en prenant pour type la dissolution du bois en grand, dont les produits sont à peu près dans les rapports suivants :

Charbon.	28 à 30
Eau acide.	28 à 30
Goudron.	7 à 10
Acide carbonique, oxide de carbone } Hydrogène carboné et eau non condensée }	37 à 30

Or, il faut ajouter au bois employé, 12,5 parties consumées dans le foyer pour effectuer la distillation. Ainsi il paraît que dans la pratique 112,5 de bois contenant 25 p. 100 d'eau libre, partageront leur carbone de la manière suivante :

Charbon resté en résidu.	30,0
Id. enlevé à l'état d'acide acétique.	0,5
Id. à l'état de goudron.	6,0
Id. à l'état gazeux.	3,5
Id. employé pour effectuer la distillat. . . .	5,0
Total du charbon. .	45,0

Il est difficile de calculer rigoureusement les quantités théoriques, parce que l'évaporation du goudron et la transformation de l'oxigène et de l'hydrogène en divers gaz peuvent troubler la marche de l'opération et altérer les rapports qu'on obtiendrait en supposant qu'il s'agit d'évaporer simplement l'eau du bois et de porter son carbone au rouge. Dans cette supposition on aurait dans l'exemple précédent 6 kilog. de charbon employé pour évaporer 67^{k},5 d'eau et 0^{k},77 de charbon pour en porter 45^{k} au rouge, c'est à dire à 500°. En tout 6^{k},77 de charbon consommé pour carboniser 112^{h},5 de bois. Dans la pratique le charbon brûlé est de 5^{k},0, auquel il faut ajouter celui qui fait partie des gaz, en tout 8^{k},5 ou peut-être 9 kilog; ce qui est aussi près que possible de la consommation calculée.

En conséquence il est peu probable qu'on puisse extraire de 100 p. de bois de charbonnage beaucoup plus de 25 à 27 de charbon, quel que soit le procédé de carbonisation qu'on emploie. Mais ce maximum peut être atteint par divers procédés que l'expérience à sanctionnés, il s'agit seulement de savoir appliquer à chaque localité celui qui lui convient le mieux.

556. Examinons ces divers procédés, et le choix à ce sujet sera facile. Le plus parfait de tous, mais le moins fréquemment employé, est celui

qui se pratique dans les grands établissements d'acide pyroligneux de la France. Il consiste en une véritable distillation opérée en grand, distillation qui s'opère au moyen de vases en fer. Ce genre d'industrie sera décrit plus en détail dans une autre partie de cet ouvrage ; nous nous bornerons ici à examiner ce qui concerne la fabrication du charbon. Dans ces sortes d'établissement le but est d'extraire tous les produits de la distillation du bois et de les utiliser chacun selon sa nature. Les opérations doivent donc toutes se passer en vaisseaux clos, de manière à rassembler séparément le charbon, et les produits liquides. Quant aux gaz ils sont ramenés sous le foyer et brûlés. On emploie pour cela de véritables appareils distillatoires. Le bois est placé dans des cylindres ou dans des caisses rectangulaires en tôle soigneusement rivée. Ces cylindres ou caisses portent un tube à leur partie supérieure, qui sert à conduire les produits de la distillation dans des réfrigérants convenables.

Ce qui caractérise ces appareils, c'est que les cornues de tôle sont mobiles, de manière qu'on les charge hors du fourneau et qu'on les enlève lorsque la distillation est terminée pour les remplacer par de nouvelles cornues chargées d'avance. De cette manière la distillation n'est pas interrompue, et le charbon se refroidit hors du contact de l'air. On distille en huit heures un demi-décastère de bois dans ces appareils. Cent parties de bois desséché par une exposition d'une année à l'air rendent 28 à 30 parties d'excellent charbon, et on brûle 12,5 de bois dans le fourneau pour distiller ces 100 parties.

557. Opposons maintenant à ce procédé celui qui se pratique généralement dans les forêts, et l'on n'éprouvera aucune peine à prononcer sur leur valeur comparative.

Les charbonniers commencent par aplanir la terre sur un espace circulaire d'une grandeur convenable, préférant toutefois les lieux qui ont déjà servi parce qu'ils sont moins humides. Ensuite au milieu de cet espace ou de cette aire, ils plantent verticalement une bûche fendue en quatre à son extrémité supérieure (pl. 14, fig. 1) ; ils ajustent dans les fentes deux bûches qui forment entre elles quatre angles droits dans le même plan horizontal (fig. 2), puis ils placent debout quatre bûches qui s'inclinent vers celle du centre et sont appuyées et contenues dans les quatre angles indiqués. C'est alors qu'ils forment le *plancher*, qui fait véritablement fonction de grille, en ce qu'il sert à l'introduction de l'air nécessaire à la combustion. Ils l'établissent en plaçant horizontalement sur le sol, et très-rapprochés les uns des autres, de gros rondins qui représentent les rayons d'un cercle dont le pieu serait le centre (fig. 3). Les vides restés entre ces bûches sont comblés avec de plus petites, et pour que ce plancher ait quelque solidité et ne se dérange pas, on plante des chevilles autour de la circonférence, à un pied environ de distance les unes des autres. On place alors les bûches sur le plancher ; la position de ces bûches n'est pas indifférente. Des expériences faites en Suède ont appris que si on les place horizontalement, on obtient plus de charbon que lorsqu'on les dispose verticalement. Mais dans le premier cas la carbonisation s'opère moins bien, et il reste plus de fumerons.

On a donc conservé l'usage répandu généralement, et qui consiste à les placer par rangées verticales ou légèrement inclinées autour des quatre premières sur lesquelles elles s'appuient. Elles forment ainsi un cône tronqué dont la base est sur le plancher (fig. 4). On continue jusqu'à ce qu'on ne puisse plus atteindre facilement le milieu du tas. Alors on implante au milieu du cône ainsi formé, un autre pieu (fig. 5) qu'on entoure de bûches dressées comme les premières, en les appuyant sur elles et en leur donnant la même inclinaison, de sorte qu'elles continuent et doublent l'élévation du cône tronqué.

Ce deuxième étage établi, on se remet au premier que l'on continue jusqu'à l'extrémité du plancher; on achève ensuite le deuxième jusqu'aux bords du premier, et le *fourneau* ou *meule* se trouve construit lorsqu'il a atteint, dans les cas ordinaires, la hauteur de deux bûches et un diamètre de 15 pieds. Quelquefois on ne forme qu'une seule rangée de bûches; le plus souvent on en met deux, comme nous venons de le dire, bien entendu que l'on conserve toujours un rapport convenable entre la hauteur de la meule et le diamètre de la base. En Suède et en d'autres pays on met quatre et même six couches en procédant toujours de la même manière. Dans ce cas il est avantageux de rendre horizontale la dernière rangée de bûches au lieu de lui conserver la situation verticale des autres. Quoi qu'il en soit, lorsque la meule est formée, on recouvre la surface d'abord avec du petit bois, ensuite d'herbes et de terre, ne laissant à découvert que quelques trous correspondant aux rondins placés à la base, afin de donner accès à l'air dans cette partie. On emploie quelquefois des plaques de gazon pour former cette couverture, dont l'épaisseur varie de 4 à 6 pouces. Elle doit être renforcée vers le sommet et d'autant plus que la meule est plus élevée, afin qu'elle ne puisse céder à l'effort produit par le tirage qui s'exerce en entier sur ce point.

558. Il s'agit enfin de mettre le feu; cette opération se fait au point du jour. Quelquefois on met le feu par la base au moyen d'un tuyau qu'on y a ménagé du centre à la circonférence et d'un tas de brindilles sèches placées autour du pieu central. On évite ainsi le vide laissé par la cheminée, vide qui amène un affaissement trop grand dans la meule ou un tirage difficile à maîtriser. Mais pour l'ordinaire un ouvrier monte au sommet du fourneau, enlève le pieu qui en fait le centre, et jette du bois sec et des tisons enflammés dans le trou qui doit faire fonction de cheminée; bientôt une épaisse fumée se dégage par cet orifice ainsi que tout autour du fourneau; mais lorsqu'on s'aperçoit qu'il sort de la flamme par la cheminée, on la recouvre d'un morceau de gazon, sans la fermer complétement, afin de laisser un passage à la fumée. A partir de cet époque, la surveillance des ouvriers doit être continuelle, en raison des accidents sans nombre, qui surviennent à la chemise du fourneau, et qui pourraient avoir les conséquences les plus graves en rendant le tirage trop rapide; c'est en cela que pèchent tous les procédés de ce genre où l'affluence de l'air est variable. S'il en arrive trop tout le charbon se brûle, s'il en manque on n'obtient que des fumerons. Dans des expériences faites en

Suède, des ouvriers habiles, bien dirigés, ont obtenu par ce procédé la même quantité de charbon que par la distillation, c'est-à-dire presque le double de la production ordinaire. Tout dépend donc des ouvriers. Leurs soins consistent à régulariser l'accès de l'air et l'issue de la fumée; à couvrir de terre ou de plaques de gazon les endroits où il se forme des crevasses, et à fournir de l'air aux endroits où la combustion ne s'opère pas d'une manière convenable, en y pratiquant quelques trous. Vers la fin, on ajoute de la terre au bas du fourneau pour rétrécir de plus en plus les passages qu'on y a ménagés, et pour diminuer ainsi progressivement l'arrivée de l'air.

Lorsque la fumée s'exhale lentement de tous les points, excepté au sommet, où le courant est plus rapide, la combustion s'opère bien et d'une manière égale.

559. Au bout d'un temps plus ou moins long, toute la masse est en incandescence; c'est à peu près à cette époque qu'apparaît le *grand feu*, c'est-à-dire que toute la *chemise* paraît rouge dans l'obscurité, ce qui indique que la carbonisation est achevée. Il faut alors étouffer le feu en couvrant la masse d'une couche épaisse de terre; au bout de quelques heures on *rafraîchit*, ce qui s'exécute en enlevant le plus possible de la terre et du frasin qui couvrent le *fourneau*, et les remplaçant par de la terre nouvelle. Cette opération, lorsqu'elle n'est pas soigneusement faite, doit être renouvelée jusqu'à ce qu'on ait intercepté toute communication avec l'air extérieur.

Pour les petites meules, dès le quatrième jour le charbon est prêt à être tiré. Il faut donc trois jours entiers pour terminer la carbonisation et le refroidissement; ce temps n'est pas nécessaire lorsque le bois est léger et sec, il ne faut que deux jours et demi. Mais il faut bien plus de temps pour les grandes meules; ce temps varie de quinze à trente jours, selon leur volume et leur traitement.

560. Dans ce procédé une portion du bois brûle, et la chaleur qu'elle dégage sert à distiller la portion qui ne brûle pas. Il en est de même dans la fabrication de l'acide pyroligneux, si ce n'est qu'on sépare le bois à brûler du bois à distiller. Il est aisé d'exprimer les différences de ces deux méthodes par une comparaison attentive de leurs produits.

	Distillation.		Petites meules.
Bois distillé.	100	Bois distillé ou brûlé. . . .	112,5
Id. brûlé.	12,5		
Charbon disparu ou transformé en produits utiles. . . .	17	Charbon disparu	28
Charbon obtenu. . .	28	Charbon obtenu	17

L'avantage du premier procédé sur le second est donc de 11 en charbon pour 112,5 de bois, ou de 10 pour 100. Cet avantage est fort grand, sans doute, mais insuffisant pour couvrir les frais, si on ne calculait que le produit en charbon. D'un autre côté, si on faisait entrer le produit en acide dans le calcul, il faudrait tenir compte de l'étrange dépréciation de prix que cette matière éprouverait, si ce genre d'industrie se multipliait

autant qu'il peut l'être. D'où il faut conclure que ces appareils sont trop coûteux pour l'exploitation usuelle du charbon, et qu'on doit chercher à obtenir par des méthodes plus simples le bénéfice qui résulte de leur emploi.

561. Divers procédés ont été proposés à cet égard. Nous allons les décrire et les discuter.

Le premier consiste dans l'emploi des abris. Ce sont tantôt des paravents en osier, très-faciles à transporter, et destinés à mettre la meule à l'abri des vents qui excitent la combustion dans son intérieur et détruisent une portion du bois en pure perte. Ces paravents sont disposés de manière à produire un hangar autour de la meule, en laissant un intervalle de quelques pieds entre deux. Ce hangar est ouvert à son sommet pour donner issue aux gaz. Sur un de ses flancs, il présente une autre ouverture qui se ferme avec un rideau de toile, c'est par là que l'ouvrier entre et sort. C'est un appareil de même genre que l'on emploie dans la forêt de Benon, près La Rochelle, et dont M. Fleuriau de Bellevue a donné la description dans le *Journal des mines*, T. 11, p. 415. Une cabane carrée, dont les murs sont en pierre et le toit en planches assez distantes pour livrer passage à la fumée, contient des meules à un seul étage construites d'ailleurs à peu près à la manière accoutumée. Mais il est évident que les appareils à paravents moins coûteux et plus transportables doivent obtenir la préférence. Dans tous les cas l'acide pyroligneux, qui se condense sur les planches, les imbibe et ne tarde pas à les rendre incombustibles.

Au moyen de ces modifications le procédé des meules peut rendre jusqu'à 22 pour 100 de charbon, mais le goudron et l'acide pyroligneux sont toujours perdus.

562. M. Brune, propriétaire des forges de Sorel, proposa en 1801 un procédé sur lequel MM. Blavier et Brochin firent un rapport tellement avantageux au conseil des mines, qu'il est difficile de concevoir ce qui a pu le faire rejeter ou oublier. Ce rapport renferme le résultat d'expériences faites au conservatoire, à Paris, en présence de M. Molard. Ce procédé est fondé sur un principe qui paraît fort juste. Qu'on rende la carbonisation plus rapide sans augmenter l'affluence de l'air, la combustion du charbon sera moindre et le produit plus grand. M. Brune établit avec raison que le sol mauvais conducteur transmet difficilement la haute température du centre vers la circonférence. Il corrige ce défaut en recouvrant le sol d'une surface de tôle.

Il creuse une fosse de 4 à 5 décimètres de profondeur, et lui donne un diamètre égal à celui que doit avoir la base du fourneau : cette fosse est recouverte de feuilles de tôle rivées les unes sur les autres, et supportées sur un châssis de quelques barreaux de fer ; on a soin de bien luter les parties qui ne seraient pas suffisamment jointes. Le dessous de la tôle devant servir de foyer, on y place deux fagots de brindilles. Pour les grandes meules il faudrait remplacer la tôle par des plaques de fonte assemblées par des feuillures.

Sur ce plan de tôle on prépare le fourneau de la même manière que dans

le procédé le plus généralement usité, c'est-à-dire qu'un prisme triangulaire, composé de bûches couchées bout à bout les unes sur les autres, forme le noyau autour duquel on dresse le bois dont l'assemblage donne un cône tronqué; mais ce prisme, qui dans les fourneaux ordinaires fait fonction de cheminée, ne remplit pas ici le même but, car son intérieur est garni de bûches dressées verticalement dans toute la hauteur de l'appareil.

Le fourneau ainsi disposé, ayant ou devant avoir pour base une surface égale à celle que présente la tôle, on le recouvre de feuilles et d'une légère couche de fraisil mêlé de terre.

Outre l'ouverture qui donne accès dans la fosse qui sert de foyer, on forme trois soupiraux qui communiquent de l'intérieur de la fosse au dehors du fourneau; l'un de ces soupiraux est directement opposé à l'ouverture principale, et les deux autres sont à égale distance du premier et de cette ouverture. Ils servent de cheminée à la fosse. On brûle successivement cinq ou six fagots de brindilles sous la plaque de tôle, et en moins d'une heure la combustion se manifeste dans toute la masse du bois. On ferme alors les issues de la fosse, et on perce successivement de bas en haut des trouées dans la terre dont le bois est recouvert. On a soin, d'ailleurs, de boucher les issues qui tirent trop et d'ouvrir celles qui vont mal, comme à l'ordinaire.

Le tableau suivant exprime les résultats obtenus par les commissaires dans trois expériences.

Pour 8 mètres cubes de bois de chêne neuf écorcé pesant 2798 kilogrammes.

	PRODUIT en CHARBON.		DURÉE de la COMBUSTION.	CHARBON fourni PAR 100 DE BOIS.		POIDS du mètre cube de CHARBON.
	Volum. — Déc.cub.	Poids. — Kilog.		En volume.	En poids.	Kilog.
Procédé de M. Brune.	6214	1196	40 heures.	77	31	193
Id.	6119	1272	41 h. 30 m.	76	33	208
Ancien procédé.	2982	578	45 heures.	37	15	195

Il y a dans ces résultats une exagération manifeste de produit qui doit provenir de la qualité du bois employé dans ces essais. Mais il n'en résulte pas moins une amélioration incontestable dans la quantité, quoique ces nombres n'en puissent donner la mesure précise. (*Ann. des Arts*, t. 5, p. 249.)

563. Enfin on vient d'introduire tout récemment en Amérique un procédé qui peut être d'une grande utilité. Dans toute carbonisation il faut qu'une partie du combustible brûle, sans doute, mais on peut faire porter cette combustion nécessaire sur des matières de moindre valeur que le bois ou le charbon. C'est ce qu'on réalise dans cette méthode qui ne diffère du procédé ordinaire des meules qu'en ce qu'on ajoute une quantité de charbon en poussière, suffisante pour remplir les intervalles des bûches. La marche de l'opération est la même, mais le poussier de charbon en se brûlant préserve le bois, et doit d'ailleurs, en vertu de sa combustibilité, rendre la carbonisation plus rapide. On obtient ainsi 21 ou 22 de charbon pour 100. Il est aussi propre au toucher que l'anthracite, et d'ailleurs semblable au charbon distillé. C'est à M. Marcus Bull que l'on doit cette amélioration.

On voit, en définitive, que, par des procédés assez faciles et peu coûteux, la proportion de charbon fournie par 100 de bois peut s'élever de 20 à 22, au lieu de rester entre 15 et 18.

564. Mais ces procédés sont toujours incomplets, puisqu'ils ne fournissent pas tous les produits utiles de l'opération. Il n'en est pas de même des suivants, qui ont pour but de produire à la vérité du charbon comme objet essentiel du travail, mais dans lesquels les produits accessoires ne sont pas perdus. Ces méthodes ont pour base des améliorations introduites dans le procédé de distillation, ayant surtout pour but d'en permettre l'application à de plus grandes masses.

Trois systèmes se font ici remarquer pour la disposition du fourneau. Le premier est dû à M. de Foucaud, le second à M. Baillet et le troisième à M. Schwartz.

Le procédé ordinaire de la distillation du bois exige des appareils coûteux et leur capacité varie entre 2 et 5 mètres cubes seulement. Ces deux circonstances en proscrivent l'emploi pour la fabrication du charbon destiné aux usines, et dans tous les appareils construits pour ce dernier usage on doit soigneusement éviter de tomber dans l'un ou l'autre de ces inconvénients. C'est en effet le but que se sont proposés les trois fabricants cités, et qu'ils ont atteint, on peut le dire, de manière à se plier aux besoins des localités les plus variées.

565. Le procédé que M. de Foucaud emploie est fondé sur le principe des *abris;* la construction du *fourneau* et la conduite du feu sont absolument les mêmes que dans le procédé des *meules;* il y ajoute seulement une enveloppe conique, qui, aux avantages des abris ordinaires, réunit celui de pouvoir recueillir les produits accessoires de la carbonisation dans des appareils réfrigérants. Quelque avantageux que fût ce procédé, il fallait le rendre économique, simple et peu dispendieux d'établisse-

ment ; cette difficulté a été complétement résolue par M. Foucand, puisque toutes les pièces de son appareil sont aisément transportables, d'une construction facile, et que les matériaux qui les composent se trouvent dans toutes les forêts. (V. pl. 14, fig. 10 et 11.)

Pour former un abri de 30 pieds de diamètre à sa base, 10 pieds, à son sommet et 8 à 9 pieds de hauteur, on assemble en bois de 2 pouces d'équarrisage des châssis de 12 pieds de long, 3 de large d'un bout, et 1 pied à l'autre. Les montants AB et CD de ces châssis sont munis de trois poignées en bois, à l'aide desquelles on peut les réunir; il suffit pour cela de passer dans deux poignées contiguës une cheville en fer ou en bois. Les châssis sont garnis de clayonnages d'osier et enduits d'un mortier de terre mêlée d'herbes hachées.

Un couvercle plat de 10 pieds de diamètre, formé de planches bien jointes et maintenues par quatre traverses, ferme le sommet du cône. Il est muni de deux trappes destinées à livrer passage à la première fumée au commencement de l'opération; un trou triangulaire P, pratiqué sur le même couvercle, reçoit un conduit formé de trois planches, et destiné à conduire les gaz et liquides condensés dans les tonneaux. Enfin une porte T, que l'on ouvre et ferme à volonté, permet au charbonnier de visiter son feu.

En enduisant de craie ou de terre crayeuse les parois intérieures de tout le clayonnage en osier, on obtiendrait directement de l'acétate de chaux.

566. La seconde méthode fut proposée dans le temps par M. Baillet, inspecteur des mines, qui en est le véritable inventeur, puis reproduite par M. Lamothe, enfin plus tard par M. de Foucaud, mais elle a été mise en pratique seulement depuis peu par M. de La Chabeaussière, qui a fait divers perfectionnements aux idées premières des auteurs que nous venons de rappeler. Ce procédé consiste à creuser en terre ou à élever sur le terrain des cylindres de terre battue ou de gazon, à y pratiquer des évents qui, pour les fourneaux souterrains, partent de la surface et aboutissent au fond, et, pour les autres, vont seulement de dehors en dedans vers la base de ces fourneaux, en traversant l'épaisseur des murailles. Nous allons faire connaître successivement ces deux genres de construction (*Bullet. de la Societé d'encourag.*, 1821, p. 295).

Fig. 12. Fourneau souterrain, représenté moitié en plan et moitié en élévation, à vue d'oiseau.

Fig. 13. Coupe du même fourneau suivant la ligne A B.

L'ensemble de ces figures montre les objets suivants : A, moitié du plan au niveau du remblayage du fond ; B, moitié de l'élévation à vue d'oiseau; C, demi-coupe sur la cheminée; D, demi-coupe sur les courants d'air ; E, remblayage du fond, qui doit être en terre à potier; G, ouvreaux des courants d'air formés en briques ; F, évents pratiqués dans le terrain pour former des courants d'air; H, caisse en briques et tuyau conducteur des fumées ; I, entourage en briques sur lequel doit poser le couvercle.

Fig. 14. Fourneau construit au dessus du sol, représenté moitié en plan et moitié en élévation, à vue d'oiseau.

Fig. 15. Coupe du même fourneau sur la cheminée et les courants d'air.

On distingue les objets suivants dans l'ensemble de ces figures; L, moitié du plan de ce fourneau au niveau du remblayage du fond; M, moitié de l'élévation à vue d'oiseau; N, perche plantée en terre pour soutenir la partie de la caisse qui dépasse le fourneau: il en faut deux parallèles réunies par une traverse.

Fig. 16. Chapeau ou couvercle en tôle ferrée; *a*, soupirail pour la mise en feu; *b*, *b*, soupiraux pour les premières fumées et pour régulariser le feu.

567. Les tuyaux à courant d'air sont formés par des tuyaux de terre de deux pouces de diamètre. Ces tuyaux, soit en dehors, soit en dedans du fourneau, aboutissent à des cavités en briques. Une couronne en briques forme le limbe du fourneau et sert à supporter le chapeau de tôle. Les fourneaux souterrains consistent d'ailleurs en une simple fosse de dix pieds de diamètre sur neuf de profondeur, dont on répare de temps en temps les parois avec de la terre battue. Le fond du fourneau est remblayé avec de la terre à potier légèrement humectée et battue jusqu'au niveau des évents, c'est-à-dire à six pouces de hauteur, en donnant un peu de convexité à cette aire.

A neuf pouces au dessous du bord est pratiqué un trou rempli par un tuyau de terre cuite de neuf pouces de diamètre. Celui-ci est un peu incliné vers l'intérieur du fourneau, et aboutit à une caisse carrée de dix-huit pouces de long sur un pied de large et quinze pouces de hauteur, construite en briques sur le terrain, et ouverte par le haut. Cette caisse porte une gorge qui reçoit une plaque de tôle destinée à la fermer. L'acide et le goudron qui pourraient obstruer le passage s'écoulent par une ouverture percée à deux ou trois pouces au dessus du fond de la caisse, et bouchée à volonté. Cette caisse est surtout nécessaire lorsqu'on fait servir le même appareil de condensation pour deux fourneaux, il suffit de la remplir avec de la terre, pendant que le fourneau se refroidit, et alors les fumées du fourneau voisin ne peuvent y pénétrer. De cette caisse partent des tuyaux verticaux en tôle ou en terre cuite, qui s'élèvent à environ quatre pieds et demi, et se prolongent horizontalement, ou légèrement inclinés jusqu'à quinze pieds du fourneau. A cette distance, il n'y a plus à craindre que le feu prenne, le reste de l'appareil peut être en bois, et le condensateur peut être placé vers ce point.

568. Le couvercle ou chapeau en fer est la partie la plus essentielle, et en même temps la plus dispendieuse de l'appareil; il est formé de plaques de tôle, consolidées par un cercle de fer plat, et par des bandes mises de champ qui maintiennent la surface supérieure. Ce chapeau, dont la forme doit être légèrement bombée, pèse de 250 à 275 kil. On lui donne dix pieds six pouces de diamètre, afin qu'il porte de trois pouces sur le bord du fourneau; il doit être assez solide pour ne pas s'affaisser quand on marche dessus. Au milieu, on pratique un trou de neuf pouces de diamètre, garni d'un collet et fermé par un bouchon en fer; quatre ouvertures semblables

mais de quatre pouces de diamètre seulement, sont percées à un pied du bord du couvercle.

Ce couvercle se manœuvre très-aisément au moyen de deux leviers en fer et de quelques rouleaux en bois ayant douze pieds de longueur, pour qu'ils puissent traverser le fourneau et poser sur le terrain.

569. Pour construire les fours élevés au dessus du sol, il faut d'abord tracer sur le terrain deux cercles concentriques, l'un de quatre pieds et demi de rayon, l'autre de huit pieds et demi. L'espace de quatre pieds qui reste entre eux sert de base pour la muraille de gazon à construire : on élève celle-ci par assises, en ayant soin de battre chaque couche de gazon afin d'en lier les parties sur toute l'épaisseur; sa hauteur est de neuf pieds. En donnant six pouces de talus à l'extérieur, et en évasant le fourneau de six pouces, de manière qu'il ait dix pieds d'ouverture, la muraille aura sur le haut du fourneau trois pieds d'épaisseur. Le bord intérieur du fourneau doit être garni sur toute sa circonférence d'une rangée de briques posées à plat.

Les évents de ces fourneaux de gazon, sont au nombre de huit, pratiqués à six pouces au dessus du sol naturel, et au niveau du sol intérieur élevé par un remblai; ils sont garnis de tuyaux de poteries ou de briques.

Le chapeau en fer est le même que pour les fourneaux souterrains; seulement il est muni de trois anneaux pour recevoir une triple chaîne qui est attachée au bout d'une grue tournante et à bascule, qui sert à le soulever et à le replacer; au moyen de cette même grue, on peut enlever les paniers pleins de charbon.

570. Les tuyaux de ces fourneaux sont les mêmes que ceux des fourneaux souterrains, avec cette différence qu'ils vont en descendant jusqu'à la première caisse, qui n'a pas besoin d'être aussi grande, et continuent depuis cette caisse, toujours en descendant jusqu'à la première pièce de l'appareil condensateur. Dans l'un et l'autre de ces deux fourneaux, l'appareil condensateur peut être formé d'une série de futailles que la fumée est obligée de traverser avant de se rendre dans une cheminée où l'on fait un peu de feu pour établir un tirage convenable. Nous donnerons dans l'histoire de la fabrication de l'acide acétique les détails nécessaires sur ces sortes d'appareils.

571. Avant de mettre le fourneau en activité, il faut le bien sécher en y faisant un feu de broussailles ou de copeaux; cette opération terminée, on procède au chargement de la manière suivante :

On plante au centre de l'aire un poteau rond, de quatre pouces de diamètre et de la même hauteur que le fourneau; on le fait entrer légèrement dans le sol, et on le maintient droit en l'entourant au pied avec environ un demi-hectolitre de menu charbon. On choisit parmi le bois à charbonner les bûches les plus fortes, et on en forme entre les évents des rayons horizontaux, mais qui ne doivent cependant s'appuyer ni contre le poteau ni contre les parois du four. L'intervalle ménagé entre les rayons, qui est de quatre à cinq pouces au centre, et de seize à dix-huit vers la circonférence, forme autant de courants d'air partant des évents, et

aboutissant au centre du fourneau. Sur ces rayons, on pose transversalement une première couche de bois qui s'appuie contre le poteau, mais dont les morceaux doivent être aussi rapprochés que possible. Cette couche en reçoit successivement d'autres jusqu'à ce que le fourneau soit entièrement chargé, avec la précaution de remplir les vides surtout vers la circonférence, ce qui se fait en alternant la longueur des bûches, qui est de cinquante-six à quarante-deux pouces.

572. Le fourneau étant chargé, on enlève le poteau du milieu, on place le couvercle, dont on ouvre les cinq soupiraux, et qu'on recouvre de deux pouces de terre ou de sable sec, de débris, etc., pour qu'il y ait le moins de condensation possible des vapeurs dans l'intérieur du fourneau; on ouvre également tous les évents latéraux.

On a eu soin d'allumer de la braise à côté du fourneau; on la verse tout incandescente, et au moyen d'un grand entonnoir, par le trou central du chapeau, dans l'espèce de cheminée ménagée au milieu de la masse; elle tombe au fond du fourneau et embrase le menu charbon et le bois très-sec qui avaient été placés au pied du poteau, au commencement de l'opération. Afin que la flamme se distribue vers les bords du fourneau, on bouche hermétiquement l'orifice central du chapeau, dont on lute le bouchon avec de la terre à potier humectée. On laisse agir pendant quelque temps l'embrasement; mais aussitôt qu'on s'aperçoit que la flamme bleue prend une couleur blanchâtre et forme des nuages, on ferme légèrement les soupiraux du couvercle et on diminue les ouvertures des évents, afin de laisser très-peu de passage à l'air. On dirige ensuite l'opération suivant la nature du développement des fumées, et on bouche entièrement les soupiraux.

Si l'abondance des vapeurs était telle qu'elles ne pussent être convenablement attirées par la cheminée extérieure placée au bout du condensateur, il vaudrait mieux perdre un peu d'acide et laisser échapper quelques vapeurs par les soupiraux du chapeau, plutôt que de voir l'opération se ralentir et peut-être le feu s'éteindre. Cette surabondance de vapeurs se manifeste par leur refoulement dans les évents d'où elles sortent. Pour obvier à la perte qui en résulte, on peut pratiquer au haut du fourneau deux ouvertures au lieu d'une; la seconde serait disposée de manière qu'elle pût se fermer à volonté, et devrait être munie de tuyaux conducteurs qui se rendraient à un second condensateur.

Quand on ne veut pas recueillir d'acide on laisse échapper les vapeurs par les soupiraux.

573. L'opération doit durer de soixante à quatre-vingts heures pour obtenir un charbon de bonne qualité. Au moyen d'une sonde, on peut connaître l'état de la carbonisation, soit en retirant des morceaux de bois carbonisé, soit en examinant si le tassement est égal dans toutes les parties du fourneau. S'il ne l'est pas on ouvre l'évent du côté où ce tassement est le moins considérable et le soupirail opposé, et bientôt l'équilibre se rétablit.

Lorsque l'opération est terminée on trouve que le bois s'est affaissé

d'environ moitié de sa hauteur, s'il a été empilé horizontalement, non que l'épaisseur de chaque morceau de bois diminue de moitié, mais parce que tous les vides se remplissent.

Quand on est assuré que la carbonisation est complète, soit par le sondage, soit par la nature et la couleur du peu de fumée qui peut encore se manifester, on donne le *coup de force*, c'est-à-dire qu'à l'exception de l'orifice central du chapeau, on ouvre toutes les autres ouvertures et les évents : alors il se produit un dégagement d'hydrogène qui n'avait pu être évacué en totalité. Si on n'effectuait pas ce dégagement, le charbon conserverait une teinte rougeâtre qui pourrait nuire à la vente.

Lorsqu'on voit à travers les soupiraux la surface du tas de charbon devenir incandescente; on procède à la suffocation, en bouchant hermétiquement et avec beaucoup de soin toutes les ouvertures. On enlève la terre qui était sur le couvercle, et on le badigeonne au pinceau avec de la terre délayée dans l'eau. Pour clore les soupiraux du couvercle, on y introduit des bouchons de tôle, on les surmonte de manchons de tôle ou de terre cuite, d'un plus grand diamètre et d'une plus grande hauteur que les collets, et on les remplit de la terre qu'on enlève de dessus le chapeau.

574. La durée du refroidissement est d'environ soixante-douze à quatre-vingts heures dans des fourneaux qui ne chôment jamais.

Dès que le fourneau est refroidi on le découvre et on s'aperçoit que le charbon, sauf le retrait indispensable, a conservé la forme du bois sans mélange de terre ni d'aucune impureté. Pour le retirer, un ouvrier descend dans le fourneau, enlève à la main, et sans le briser, tout le charbon en morceaux, et ramasse ensuite avec une pelle le peu de menu charbon et de poussier qui pourraient rester au fond. S'il trouve quelques fumerons il les met à part; mais il est rare qu'il y en ait.

Dans le cas où le refroidissement n'aurait pas été complet, l'ouvrier se sert d'une main de fer; s'il était resté du feu dans le fourneau par suite de la clôture imparfaite des évents, il n'en faudrait pas moins le vider. Le charbon allumé ou mal éteint est porté sur une aire voisine, où il est étendu et remué avec des râteaux, ce qui suffit pour qu'il s'éteigne de lui-même sans avoir besoin d'employer de l'eau, qui le réduirait en poussière; cependant il est bon d'en avoir pour y tremper un à un quelques morceaux où l'on apercevrait des taches blanches, ce qui indique qu'ils sont encore en ignition.

575. On pourrait craindre que l'ouvrier qui descend dans le fourneau aussitôt qu'il est découvert ne fût en danger d'être asphyxié : M. de la Chabeaussière assure que pendant deux années d'opérations non interrompues, aucun accident de ce genre n'est arrivé.

Quand le fourneau est vidé, on le recharge et on s'occupe à en vider un autre. Cinq ouvriers ont constamment suffi pour le travail des huit fourneaux dont se compose l'établissement de M. de la Chabeaussière.

Le produit annuel de ces huit fourneaux a été de 20 pour 100. En effet on a obtenu pour

5000	stères bois de chêne, pesant.	1,250,000 kil.
16000	hectolitres charbon, pesant.	250,000 kil.
1000	pièces acide acétique, impur, pesant. . . .	225,500 kil.

Cet acide rectifié a produit par pièce 13 à 14 kil. d'acide acétique, incolore, inodore, à 8 degrés de l'aréomètre de Beaumé, ou bien 19 kil. d'acétate de plomb très-blanc et bien cristallisé en aiguilles.

La dépense de construction de chaque fourneau est d'environ 450 fr., dont 400 pour le chapeau, et le surplus pour le fourneau. En cas de déplacement, il n'y aurait de perte réelle à faire que celle des fourneaux, dont l'entretien est presque nul, les ouvriers pouvant les réparer eux-mêmes au fur et à mesure des dégradations. On ne fait point entrer dans cette évaluation la dépense de l'appareil de condensation pour les acides, qui, une fois construit, est facile à transporter sans de grands frais.

576. On voit que par le procédé de M. de la Chabeaussière on a sur les méthodes ordinaires les avantages suivants :

Le charbon est obtenu en plus grande quantité et de meilleure qualité; l'opération est plus facile à conduire et à surveiller; il y a économie de temps pour le chargement et le déchargement du fourneau; le charbon est facile à recueillir, il n'est mêlé ni de terre ni d'aucune autre impureté, et les fumerons y sont très-rares; les appareils sont simples, peu coûteux à établir et exigent peu d'entretien; enfin on peut à volonté perdre ou recueillir les produits volatils.

577. Dans les procédés décrits jusqu'ici, les fourneaux destinés à opérer la carbonisation, et à recueillir les produits accessoires de l'opération, sont établis sur une petite échelle, et restent par cela même incapables de fournir les grandes masses de charbon que l'on consomme dans les usines à fer. Cependant un objet si important était bien digne d'exciter l'émulation, surtout dans des pays riches en bois et en fer, comme la Suède et la France. Le but a été pleinement atteint par un procédé de carbonisation, dans de grands fourneaux inventés par M. Schwartz, et dont M. le baron Ankarsrœrd a donné une description détaillée après en avoir établi un d'après les instructions et sous la surveillance de l'inventeur. (*Ann. des Mines* T. 12, p. 327.)

On prendra dans la planche 15 une idée nette de la forme et des principales dispositions de ce fourneau.

Fig. 1, plan du fourneau et de ses accessoires.

Fig. 2, coupe du fourneau suivant la ligne *gg*.

Fig. 3, coupe du fourneau suivant la ligne *cc*.

Dans l'ensemble de ces figures on distingue les objets suivants : *aa*, espace où le bois est carbonisé. *bbbb*, ouvertures par lesquelles on introduit le bois et l'on retire le charbon. *cc*, foyers. *dd*, ouvertures par lesquelles passent la fumée, l'acide pyroligneux, l'huile et le goudron. *ee*, tuyaux coudés, par où le goudron s'écoule sans que l'air puisse s'introduire dans l'appareil. *ff*, vases dans lesquels le goudron est reçu. *gg*, tuyaux qui conduisent la fumée, l'acide pyroligneux et l'huile dans les canaux en bois *hh*, et de là le gaz dans la cheminée. *hh*, canaux servant à recueillir l'acide py-

roligneux et l'huile *ii*, cheminée. *k*, petite ouverture dans laquelle on allume du feu pour établir un courant d'air dans la cheminée.

578. On voit que ce fourneau consiste en une voûte fermée à ses deux extrémités par des murs verticaux, perpendiculaires à son axe. Le sol intérieur est incliné, et forme une rigole qui se dirige vers le milieu des longs côtés, afin de faciliter l'écoulement du goudron dans des tuyaux en fonte de fer. A chaque extrémité du fourneau, se trouvent deux foyers par lesquels on allume le bois; c'est par ces foyers que l'air atmosphérique entre dans l'appareil. L'une de ces extrémités seulement présente deux ouvertures au milieu, et deux autres aux coins; elles servent toutes quatre à introduire le bois, et ensuite à retirer le charbon. La fumée sort par des tuyaux de fonte placés au niveau du sol, au milieu des longs côtés. Elle est conduite par d'autres tuyaux de même matière à des canaux renfermés dans du bois qui la portent jusqu'à la cheminée.

579. Les murs sont faits en sable et en argile; il ne doit pas s'y trouver de chaux, parce qu'elle serait attaquée par l'acide qui se dégage pendant l'opération. La moindre négligence à cet égard aurait de graves inconvénients : elle pourrait occasionner l'introduction de l'air au milieu du charbon, ce qui le consommerait en pure perte. La voûte du fourneau se fend souvent; on bouche avec soin toutes les ouvertures qui se forment, soit pendant la carbonisation, soit après le refroidissement de l'appareil.

Ce qui distingue particulièrement cette méthode de carbonisation, c'est que l'air ne peut entrer en contact avec le bois qu'après avoir traversé les foyers, où il perd son oxigène. En effet, lorsque le bois est arrangé dans le fourneau, on entretient d'autre bois allumé dans les foyers; et l'air ne se portant pas directement sur le bois a carboniser, tout l'oxigène qu'il renferme est consommé avant qu'il arrive au fond du fourneau.

580. Pour remplir le fourneau, on y introduit d'abord les plus gros morceaux; on les arrange suivant la longueur du fourneau, puis on met les petits morceaux sur les premiers, en les serrant autant que possible jusqu'à la voûte. Quand on approche des cheminées, on écarte le bois davantage, afin de faciliter la circulation des gaz. Il est visible, au reste, qu'il y a de l'avantage à accumuler la plus grande quantité possible de bois dans le fourneau. On emploie le menu bois pour faire le feu qui opère la carbonisation, parce qu'il produit plus de flamme et qu'il brûle plus promptement.

L'expérience a fait voir que deux cheminées suffisent pour le tirage. La capacité du fourneau est de 169 mètres cubes.

Le fourneau étant rempli et bien fermé, on allume le feu; trois ouvriers sont occupés à ce travail, de manière qu'il s'en trouve toujours un le jour et un la nuit pour entretenir la combustion, jusqu'à ce que la fumée paraisse d'un bleu clair; à ce signe on reconnaît que tout le bois est carbonisé, et, à cette époque, il ne s'écoule plus ni acide ni goudron. Alors on ferme hermétiquement les cheminées en les muraillant, et l'on bouche les tuyaux avec des tampons de bois garnis d'argile. Au bout de deux jours, on ouvre deux petits orifices qui jusque-là avaient été tenus

exactement fermés, et l'on introduit de l'eau sur le charbon pour l'éteindre ; on referme immédiatement ces orifices. Trois ou quatre jours après on ouvre à la partie supérieure la porte par laquelle on a chargé le bois; on jette encore de l'eau dans le fourneau, et on referme. Ce n'est que quand les tuyaux sont tout à fait froids que l'on s'occupe à retirer le charbon; si l'on aperçoit encore des parties embrasées, on les éteint avec de l'eau; mais il serait difficile dans les premiers jours d'éteindre le charbon avec de l'eau sans introduire de l'air en même temps, ce qui occasionnerait une consommation considérable par combustion. C'est pourquoi il faut procéder comme on l'a indiqué, et attendre que toute la masse soit refroidie pour vider le charbon.

581. Le fourneau a coûté 2.900 francs, sa capacité étant de 169 mètres cubes. On a fait six expériences, dans chacune desquelles on a employé 128 mètres cubes de bois de sapin, dont 125 seulement ont été carbonisés. Le chargement du fourneau a duré deux jours. Le feu a été entretenu pendant deux jours dans les foyers, et a consommé 13 mètres cubes de bois de corde ou l'équivalent en fagots, environ 1/10 du bois carbonisé.

On a obtenu 91 mètres cubes de charbon
67 kilog. de goudron
6300 kilog. d'acide pyroligneux impur ou
511 kilog. d'acétate de chaux sec.

Le travail ou le refroidissement du fourneau ont duré de neuf à trente-trois jours. Les avantages de ce procédé peuvent s'exprimer ainsi :

	Fourneau.	Meules ordinaires.
Bois carbonisé ou brûlé en volume.	100.	100
Charbon obtenu en volume. . . .	65.	50

Les densités n'étant pas tout à fait les mêmes, on ne peut guère comparer les poids; mais l'avantage en faveur du fourneau ne peut rester douteux. C'est aussi le jugement qu'en a porté la société des maitres de forges de Suède.

582. Revenons maintenant sur l'ensemble de ces procédés, et résumons les conditions où chacun d'eux mérite la préférence.

Il peut se présenter trois cas: 1o celui où la fabrication du charbon est un accessoire de la fabrication de l'acide acétique; 2o celui où l'on peut se procurer un écoulement facile de ces deux produits; 3o enfin celui où la dépense du pays en charbon est très-grande et la purification de l'acide difficile à monter.

La première de ces conditions ne comporte qu'un système d'appareil. Il sera décrit en détail à l'histoire de l'acide acétique. La seconde permet de choisir entre les appareils de M. de Foucaud, de M. Baillet et de M. Schwartz. Le premier doit être préféré si l'exploitation du bois ne comporte pas une meule fixe. Le second devra l'être à son tour, si le bois peut se transporter sans de grands frais et s'il n'est pas résineux. Enfin le troisième conviendra seul pour les bois résineux, car le goudron qu'ils fournissent ne doit pas être distillé, mais bien rassemblé par écoulement ainsi que le pratique M. Schwartz. Il est évident du reste, que ce procédé ne conviendra que dans le cas où le bois pourra se transporter aisément jusqu'au fourneau.

Enfin, et c'est là le cas le plus fréquent, les meules doivent se transporter de place en place pour éviter les frais de transport du bois, ou en d'autres termes la vente des acides ou du goudron ne peut compenser la différence de prix entre le transport du bois et celui du charbon. Dans cette circonstance on ne peut plus choisir qu'entre les meules simples et les meules à abris mobiles.

Nul doute que les meules à abris ne soient préférables; mais lorsque la meule est d'une grande dimension, ces abris eux-mêmes deviennent d'un transport incommode ou coûteux. C'est ce qui arrive pour la préparation du charbon employé dans les forges. On a dit souvent que le charbon distillé ne convenait pas à ces établissements, c'est une erreur. Ce qui ne leur convient pas, c'est le prix des appareils distillatoires quels qu'ils soient et la difficulté de leur transport. Parmi tous les appareils imaginés jusqu'à présent, c'est encore celui de M. de Foucaud qui réalise le mieux les conditions nécessaires au service des grandes meules.

583. Il est évident que tous les perfectionnements à porter à la fabrication du charbon doivent donc se tourner vers la méthode des meules qui seule est généralement applicable. Le point principal consiste à rendre la marche de la meule plus indépendante des soins de l'ouvrier. C'est en cela que consiste la différence entre la distillation et la carbonisation par meule. Par le premier procédé, le moindre manœuvre fera toujours du charbon et en obtiendra toujours la quantité voulue; par le second, les ouvriers les plus habiles peuvent difficilement répondre du résultat.

Rien de plus difficile d'ailleurs que de tracer des règles générales pour la conduite des meules. Que dire en effet d'un fourneau dont on change à chaque opération le sol, les murs, l'exposition, les conditions de tirage, etc. Chercher une marche régulière et productive au milieu de tant de difficultés, c'est proposer à la physique des arts un des problèmes les plus remarquables qu'elle puisse résoudre.

Cependant, si on se représente bien la marche de l'opération, on doit voir que la méthode à suivre consiste à mettre le feu par le bas et sur la plus large surface possible, à établir le courant d'air en *p m n* (fig. 7) suivant l'axe, jusqu'à ce que les parties supérieures de la meule soient sur le point d'entrer en incandescence. En fermant la cheminée *n* et ouvrant des issues aux points *a a*, de distance en distance autour de la meule le tirage se fera en *p m a*. Ces issues seront fermées à leur tour et on en ouvrira de nouvelles en *b*, puis en *c* puis en *d*, pour donner successivement au tirage la direction *p m b*, *p m c*, *p m d*, de manière à carboniser successivement et par zônes la meule toute entière, d'abord vers l'axe, puis vers la circonférence.

Je ne sache pas qu'on ait jamais essayé de renverser le sens du tirage et de l'établir en *nmp*, au moyen de tuyaux qui partant de *p*, se réuniraient en une cheminée commune. Il y aurait cet avantage que la chaleur dégagée par la combustion du bois placé en *n* serait complétement utilisée, puisqu'elle aurait à traverser tout le bois qui compose la meule.

Il est bien évident en effet que le problème qu'il s'agit de résoudre peut se poser ainsi : mettre à profit pour la carbonisation toute la chaleur dégagée par la combustion. Dans une meule où il n'y aurait pas de chaleur perdue on obtiendrait tout le charbon, ce qui explique l'avantage des grandes meules sur les petites ; et ici l'on ne peut trop s'arrêter sur de très-légères conditions de température, les masses de vapeur d'eau qui se dégagent, les masses de gaz qui se forment et les masses d'air qui passent dans l'appareil sont si grandes que le plus léger excès de température qu'on puisse leur donner sera encore la cause d'une grande perte.

Rien n'empêcherait dans le système que je propose de donner de m à p une pente convenable au sol de la meule pour rassembler par écoulement l'eau, le goudron et l'acide acétique. Ces produits se réuniraient dans un renflement placé sous terre auquel les tuyaux partant de la meule viendraient aboutir.

584. En partant toujours du même principe on arrive à cette conséquence que les appareils distillateurs s'appliquent avec le même avantage à des masses petites ou grandes, tandis que le procédé des meules est d'autant moins avantageux que celles-ci sont d'un moindre volume; c'est ce que prouve la comparaison suivante.

	Charbon obtenu pour 100 de bois, en volume.
Meules d'une ou deux étages.	25 à 30
Id. de trois étages ou plus.	30 à 34
Fourneau La Chabeaussière.	32
Distillation.	48

A ces résultats il faut ajouter les suivants qui ne peuvent leur être comparés, faute de renseignements sur l'état réel de dessiccation ou de densité du bois employé.

Fourneau de Brune.	75
— de Schwartz	65
Grandes meules du Nord où on carbonise du bois de quartier.	50
Id. de Carinthie, où on carbonise du pin, du sapin, du mélèze en très-grosses bûches.	71 à 80

585. Il est quelquefois difficile de comparer entre eux divers procédés de carbonisation, faute de renseignements sur le poids du bois et celui du charbon obtenus. Nous avons déjà donné plus haut quelques renseignements sur le poids du mètre cube des principaux bois, nous joindrons ici quelques résultats analogues pour les charbons.

	Poids du mètre cube.
Charbon de chêne et de hêtre . . .	140 à 250 kilog.
Id. de bouleau.	120 à 230
Id. de pin.	100 à 110

Observons toutefois que le charbon fait avec un bois qui a végété dans le calcaire pèse bien moins que celui qui provient d'un bois récolté dans des terrains siliceux ou argileux, toutes choses égales d'ailleurs. Les poids peuvent même varier dans le rapport de 2 : 3 et presque de 1 : 2 par cette seule circonstance. Il en est évidemment de même des bois.

Ajoutons enfin que pendant la carbonisation on estime qu'une bûche de 3 pieds de longueur et de 12 pouces de circonférence se réduit de 3 pouces sur sa longueur et de 4 pouces sur la circonférence. Ainsi la diminution dans le sens du diamètre est à celle qui a lieu dans le sens de la longueur comme 4 : 1, et le volume du bois est à celui du charbon comme 27 : 11. Ce qui exprime assez bien le résultat général de la carbonisation des bois de la France. Mais les bois résineux du Nord font évidemment exception à cette règle, et l'on doit éviter généralement toute comparaison entre leurs produits et ceux qu'on tire des bois ordinaires.

CHAPITRE III.

Tourbe, charbon de tourbe.

586. On donne le nom de tourbe à une matière brun-noirâtre, légère, terne, spongieuse, formée de végétaux entrelacés et reconnaissables, mais pourtant déjà décomposés en partie et mélangés de terre.

Parmi les combustibles dont on peut faire usage avec profit dans les arts, celui ci mérite une grande attention, à cause de son abondance dans certaines localités. Il en mériterait bien davantage si sa facile reproduction, qui ne paraît pas douteuse à quelques personnes, était bien constatée.

Les masses de tourbe les plus importantes sont celles qui sont formées par la variété désignée sous le nom de *tourbe des marais*, ce qui indique à la fois son gisement et son origine. Elle se trouve en effet en couches plus ou moins épaisses dans des terrains marécageux qui ont servi autrefois ou qui servent encore de fond à des lacs d'eau douce. Ces couches sont horizontales, quelquefois nues, mais souvent recouvertes par un lit de sable ou de terre végétale, dont l'épaisseur s'élève rarement au delà de quelques pieds. La masse de tourbe est quelquefois divisée en divers lits par de minces dépôts de limon, de sable ou de coquilles fluviatiles. L'étendue des tourbières varie beaucoup, et cette étendue dépend principalement de celle de l'amas d'eau dans lequel elles ont pris naissance. On en trouve en Hollande qui ont une étendue très-considérable, tandis que dans les vallées des hautes montagnes, telles que les Alpes ou les Pyrénées, il s'en rencontre qui n'ont que vingt ou trente pieds de diamètre. L'épaisseur du lit de tourbe ne varie pas moins ; elle est souvent très-faible, de trois ou quatre pieds, tandis qu'en Hollande elle atteint quelquefois trente pieds.

587. L'origine de la tourbe n'est pas équivoque ; elle est évidemment le résultat de l'altération d'un amas de végétaux déposés après leur mort, au fond des marais ou des lacs, où ils se sont mélangés avec le limon et les plantes aquatiques qui y vivaient. Il suffit d'avoir observé les touffes épaisses de graminées qui tapissent les marécages pour comprendre la formation de la tourbe. Chaque année ces lits augmentent d'épaisseur, et les végétaux qui s'y développent finissent par se trouver à une distance assez

grande du terrain, dont ils sont séparés par une couche épaisse de débris ou de racines entrelacées. Des masses semblables, mais plus épaisses encore, submergées et enfoncées sous un dépôt terreux, ont dû, par leur lente décomposition, donner naissance à la tourbe. Cependant tous les marais n'en présentent pas, ce qui montre que sa production exige des végétaux particuliers ou des circonstances particulières. Enfin on n'a que des données bien vagues sur sa reproduction dans les lieux où elle se rencontre, de sorte qu'on pourrait mettre cette reproduction en doute, et penser que la tourbe s'est formée sous des conditions qui n'existent plus.

588. L'exploitation des tourbières s'exécute avec beaucoup de facilité; leurs couches étant toujours très-superficielles, on les découvre, puis on enlève la tourbe de diverses manières. On distingue les parties supérieures des couches de celles qui sont plus profondément placées. Les premières, très-fibreuses et composées d'un lacis de végétaux bien distincts, portent le nom de *bouzin*. Les autres, compactes et formées de végétaux presque entièrement décomposés ou méconnaissables, donnent la *tourbe limoneuse* La tourbe limoneuse étant plus estimée que le bouzin, elle est exploitée avec plus de soin que lui; d'ailleurs la couche de bouzin est toujours la moins puissante; on l'enlève à la bêche ordinaire, et on la moule grossièrement en briques de fortes dimensions que l'on fait sécher à l'air ou au soleil. Dans les tourbières de la France la tourbe limoneuse s'exploite d'une manière différente. Lorsque, au moyen de l'extraction du bouzin, la couche de cette espèce de tourbe a été découverte, on la coupe en briques au moyen d'une bêche nommée *louchet*, munie d'une oreille coupante pliée à angle droit sur le fer principal. Ces briques sont de même séchées au soleil ou à l'air. Le louchet porte quelquefois deux oreilles coupantes, quelquefois aussi celles-ci sont réunies par une lame de fer qui donne à l'instrument la figure d'une caisse rectangulaire ouverte aux deux bouts. (*Ann. des Mines*, t. 32, p. 264.)

Quand la tourbière est inondée, il faut absolument faire usage de la drague; on extrait ainsi de la tourbe en bouillie que l'on met d'abord sur un terrain légèrement incliné pour qu'elle s'épaississe par l'écoulement de l'eau. On la moule ensuite en briques par les procédés ordinaires, dans des moules de bois. (*Ann. des Mines*, t. 32, p. 241.)

589. Tels sont les procédés suivis dans les tourbières de la France, de l'Allemagne et de la plupart des autres pays. Ceux que l'on pratique en Hollande diffèrent à beaucoup d'égards, et sont bien connus par la description soignée qu'en a donnée M. Dejean (*Ann. de Chim.*, t. 34, p. 225). Nous allons emprunter à son mémoire les détails nécessaires à l'intelligence de ce mode d'exploitation. Le bouzin et les variétés de tourbe qui s'en rapprochent sont toujours exploités au louchet et moulés grossièrement; mais la tourbe limoneuse s'exploite d'une manière particulière; c'est la seule dont nous nous occuperons ici.

On découvre le lit de tourbe, on extrait celle-ci d'abord au louchet, puis au moyen d'une drague. Ordinairement les dragues qu'on emploie en France, en pareil cas, sont formées par un seau en fer, celles de Hollande

sont bien préférables. Elles consistent en un simple anneau de fer à bords coupants, dans l'épaisseur duquel sont percés des trous en nombre suffisant pour recevoir les cordes principales d'une espèce de filet ou de sac qui forme la panse de la drague. L'ouvrier au moyen de cet instrument ramène bien plus de tourbe réelle et bien moins d'eau. Il la verse dans un baquet où elle est pétrie par un ouvrier qui la débarrasse au moyen d'un fourcbet, de tous les débris de végétaux trop grossiers, en même temps qu'il y ajonte l'eau nécessaire pour en faire une pâte qu'il piétine fortement et qu'il brasse avec un rabot. Lorsque la pâte est bien formée, on la verse sur une aire de douze à trente pieds de largeur sur une longueur qui varie suivant la disposition du local, et on en forme une couche de treize pouces d'épaisseur. Cette couche est maintenue par des planches qui limitent l'aire et produisent ainsi une espèce d'auge. L'eau surabondante s'écoule, ou bien elle s'infiltre dans la terre, ou bien enfin elle s'évapore. Pour empêcher la tourbe de s'incruster dans la terre et d'y adhérer, on a soin de recouvrir le sol de l'aire d'un lit de foin piétiné, avant d'y verser la tourbe en houillie. D'ailleurs cette houillie est étendue avec des pelles et tassée à coups de batte pour lui donner une épaisseur et une consistance uniforme. Au bout de quelques jours la tourbe étant un peu raffermie par suite de l'infiltration et de l'évaporation de l'eau, des femmes et des enfants marchent sur le tas, ayant au lieu de chaussures, des planches de six pouces de large et de treize à quatorze pouces de long, attachées sous les pieds à la manière des patins. Ce piétinement tasse la tourbe régulièrement, donne de la compacité à la masse et fait disparaître les gerçures qui s'y étaient formées. On ne cesse cette opération que lorsque la tourbe est devenue assez dense pour qu'on puisse marcher dessus avec des chaussures ordinaires sans s'y enfoncer. Alors on achève de la battre au moyen de larges pelles ou battes, et on finit par la réduire à une épaisseur uniforme de huit à neuf pouces.

On trace alors sur le tas, au moyen de longues règles, des lignes qui le divisent en carrés de quatre pouces et demi à cinq pouces de côté. L'épaisseur de la couche étant de huit pouces, on voit qu'en la divisant suivant ce tracé on aura des briques de huit pouces de long sur quatre pouces de large et autant d'épaisseur.

590. La division de ces briques s'effectue au moyen d'un louchet particulier dont le fer est terminé par un angle très-ouvert. On coupe la tourbe dans le sens du tracé çà et là d'abord, pour examiner son état de dessiccation ou pour faciliter celle-ci ; puis à mesure qu'elle s'effectue, on achève la division. Cette opération faite, on abandonne les briques de tourbe à elles-mêmes pour qu'elles prennent encore plus de consistance. Enfin des ouvriers, les mains garnies de cuirs qui les préservent du frottement, enlèvent toutes les briques des rangs impairs et les posent en travers sur celles des rangs pairs, restées debout. Au bout de quelques jours on les déplace en sens inverse, c'est-à-dire en remettant debout les rangs impairs et posant sur eux en

travers les rangs pairs. Cette opération doit suffire pour que la dessiccation s'achève d'elle-même en peu de temps. Les briques de tourbe sont ensuite emmagasinées.

On doit cependant n'exécuter l'emmagasinage que lorsque la dessiccation est bien faite, car les masses pourraient fermenter et s'échauffer au point de prendre feu.

591. Pour comprendre maintenant quelles sont les circonstances qui conviennent le mieux à l'emploi de la tourbe, il faut prendre une idée plus nette de sa composition. Par la distillation elle donne les mêmes produits que le bois, mais en proportions différentes. Klaproth a obtenu de la tourbe du comté de Mansfeld :

1° Produits solides 40,5	20,0	charbon
	2,5	sulfate de chaux
	1,0	peroxide de fer
	6,5	alumine
	4,0	chaux
	12,5	sable siliceux
2° Produits liquides 42,0	12,0	eau chargée d'acide pyroligneux
	30,0	huile empyreumatique, brune, cristallisable.
3° Produits gazeux 17,5	5,0	acide carbonique
	12,5	oxide de carbone et hydrogène carboné
	100,0	

Joignons à ces produits de l'acétate d'ammoniaque en quantité faible, mais très-notable dans certaines tourbes; son origine peut s'attribuer à quelques débris des animaux qui vivaient dans les marais à tourbe.

Les cendres sont un peu alcalines, mais c'est la chaux et non point la potasse qui leur communique cette propriété. Du reste les rapports que cette analyse indique doivent varier singulièrement en raison de la nature des tourbes et de leur origine. On voit toutefois qu'abstraction faite des 20 parties de cendres qui sont dues ici au mélange du limon des marais où la tourbe s'est formée, les 80 parties de matière combustible laissent à peu près autant de charbon que le bois lui-même. La principale différence résulte de la quantité plus considérable de matière huileuse que la tourbe fournit; mais cette différence ne se soutient pas dans toutes les tourbes.

592. On serait tenté de croire que la tourbe diffère peu du bois, d'après ce qui précède; mais les essais de Klaproth ne laissent pas douter un seul instant que la presque totalité des parties combustibles de la tourbe ne soit véritablement de l'*ulmine*; c'est aussi ce qui résulte des expériences plus récentes de M. Braconnot sur la tourbe de la France. Cette ulmine est vraisemblablement en partie à l'état d'ulminate de chaux dans la tourbe ordinaire. Presque toute la matière combustible de la tourbe en est extraite par les alcalis caustiques en dissolution froide, et il en résulte des dissolutions brunes d'ulminates alcalins.

593. La tourbe moulée ou façonnée en briques est employée immédiatement comme combustible dans beaucoup de pays. Leur combustion

a quelque peine à s'établir, mais une fois commencée elle continue tranquillement en donnant beaucoup de flamme. On reproche à ce combustible l'odeur très-désagréable qu'il exhale, ce qui en limite l'emploi dans l'économie domestique. Un foyer bien construit peut corriger ce défaut. Dans les pays pourvus de bois, cependant, il est presque entièrement consommé par les classes pauvres et par les fabricants. Ceux-ci l'appliquent avec avantage aux évaporations, à la cuisson de la chaux, des briques, des tuiles et même des poteries vernissées. Ces dernières exigent quelquefois un coup de feu un peu vif pour fondre le vernis, dans ce cas la cuisson s'achève avec du bois. On admet en général que de tous les combustibles c'est la tourbe qui donne la température la plus égale et la plus constante. Ce qu'il y a de certain c'est qu'une fois allumée elle se brûle sans avoir besoin d'être attisée comme la houille, et sans donner une flamme aussi vive que celle du bois.

La tourbe de bonne qualité donne autant de chaleur que le bois à poids égal, c'est-à-dire moitié moins que la houille. D'après M. Péclet, la chaleur rayonnante qui se dégage pendant sa combustion est plus grande que celle qui est dégagée pendant la combustion du bois.

594. *Charbon de tourbe.* La plupart des inconvénients que l'on reproche à la tourbe disparaîtraient si elle était carbonisée. Le charbon qu'on en retirerait deviendrait propre à une foule d'usages auxquels la tourbe en nature n'est pas applicable, c'est-à-dire le chauffage des appartements, et quelques travaux métallurgiques. D'après ce que nous avons dit sur les produits qu'elle fournit à la distillation, il est évident que les procédés de la carbonisation du bois peuvent également s'appliquer à la tourbe. Cependant le procédé des meules y réussit assez mal. La tourbe en se carbonisant prend un retrait trop considérable. Les masses s'affaissent, et il se forme des crevasses tellement nombreuses sur la chemise qu'une grande partie de la tourbe se brûle. Néanmoins dans le Nord on se sert de ce procédé. La distillation réussit mieux. Des essais à cet égard ont été faits par M. Thillaye-Platel (*Ann. de chim.*, T. 48, p. 129) en 1786, et ils ont cela de remarquable que c'est leur auteur qui a mis à profit le premier, ou du moins en même temps que Lebon, les gaz fournis par la distillation comme combustible dans le fourneau carbonisant. L'appareil qu'il employait ne diffère pas essentiellement de ceux qu'on applique à la carbonisation du bois en vases clos. C'était un cylindre en tôle placé horizontalement dans un fourneau, et portant un tube en tôle ou en fonte qui venait se rendre dans un tonneau fermé. Les liquides restaient dans le tonneau, et les gaz étaient ramenés par un autre tube dans le fourneau lui-même où ils se brûlaient. Leur quantité était assez grande pour suffire à la distillation, une fois qu'elle était commencée. Ces essais ont été faits sur de la tourbe des environs de Gournai.

Ils ont été repris par M. Blavier, ingénieur en chef des mines, sur des tourbes du vallon de la Vesle, près de Reims. (*Ann. des Mines*, t. 4, p. 177.) L'appareil employé par M. Blavier était encore semblable à celui qui sert à distiller le bois, seulement la cornue était verticale au lieu d'être couchée.

Nous allons donner quelques détails sur les produits de ces exploitations. La tourbe de Vesle, employée par M. Blavier, lui donnait en petit :

34.7	charbon et cendres
6.8	goudron
39.9	eau acide
18,6	gaz divers et perte.
100.	

Cette tourbe traitée en grand donna, en distillant 100 kilog. à la fois, 40 ou 41 kilog. de charbon, dans lequel se trouvait une proportion de cendres qui ne fut pas déterminée, mais qui doit varier pour chaque espèce de tourbe. Ce charbon revenait au volume à un prix égal à celui du charbon de bois. A la vérité on trouva qu'il donnait plus de chaleur, son poids spécifique étant plus grand. La tourbe de M. Thillaye lui fournissait en grand 38 à 40 pour 100, d'un charbon qui laissait de 13 à 16 parties de cendres par sa combustion. Il est très-important de laisser refroidir complétement le charbon, car il est quelquefois pyrophorique, c'est-à-dire qu'il prend feu au contact de l'air.

595. Il résulte de ces essais qu'il n'y aurait de l'avantage à distiller les tourbes qu'autant qu'elles seraient d'excellente qualité. Il y a des tourbes qui laissent la moitié de leur poids de cendre; il faudrait les rejeter et préférer celles qui en donnent le moins possible, c'est-à-dire le septième ou le huitième de leur poids. Cette masse considérable de matière étrangère absorbe de la chaleur inutilement pendant la carbonisation, et occupe de la place en pure perte, dans les fourneaux de distillation.

Il est peu probable qu'on ne trouve jamais du profit à distiller la tourbe en vaisseaux métalliques. Si des essais de cette nature peuvent donner d'avantageux résultats, ce ne peut être qu'en opérant très en grand et dans des appareils peu coûteux, analogues au fourneau de M. Schwartz, ou mieux peut-être aux appareils de M. la Chabeaussière. M. Blavier a fait usage il y a longtemps d'un fourneau à peu près semblable pour cet objet. (*Ann. des Mines*, nº 2).

Du reste, l'avantage de la carbonisation préalable de la tourbe ne saurait être douteux d'après les essais publiés par M. Blavier. Ce charbon a soutenu la comparaison avec celui de bois sous tous les rapports; il a pu servir à souder des barres de fer d'un fort volume, et il a paru même préférable à la houille; on s'en est servi avec succès dans les fourneaux d'essais et de fusion, en ayant soin toutefois d'élargir les grilles pour livrer un passage facile aux cendres qui sont toujours abondantes. Ce charbon se rapproche beaucoup de celui que fournissent les bois denses. Dans les appartements on le brûlerait à la manière du coke.

De quelque manière qu'on envisage la tourbe, ce n'en est pas moins un combustible très-précieux, en raison de son bas prix qui en fait une ressource extrêmement profitable pour les classes pauvres, même dans les pays pourvus de bois. Cette ressource devient bien plus utile encore dans les pays peu boisés comme la Hollande.

596. Les principaux gisements de tourbe en Europe se trouvent en Hollande, en Westphalie, dans le Hanovre, en Prusse, en Silésie, en Suède, en Ecosse. La tourbe forme dans tous ces pays des dépôts immenses.

La France en est moins pourvue. Les plus grandes tourbières qu'elle possède se trouvent dans les vallées de la Somme, entre Amiens et Belleville. On ne peut évaluer les produits annuels des diverses exploitations de la France, mais il est sûr qu'ils sont loin d'être aussi élevés qu'ils pourraient le devenir par une exploitation plus active.

Outre les divers mémoires cités dans le cours de ce chapitre, nous indiquerons une série de notes publiées dans le nº 2 des *Ann. des Mines*, ainsi qu'une instruction publiée dans le nº 6 du même journal. On y trouvera de grands détails sur la carbonisation, la combustion, les usages économiques de la tourbe, ainsi que sur les gisements de cette substance en France. Ces dissertations bien faites d'ailleurs demandent cependant à être lues avec précaution, parce qu'on y a confondu de véritables lignites avec les tourbes proprement dites, confusion de peu de conséquence du reste pour les applications, car on a eu soin de distinguer les tourbes pyriteuses qui sont toutes des lignites, des autres qui seules sont des tourbes proprement dites.

CHAPITRE IV.

Combustibles fossiles. — Lignite, Houille, Anthracite.

597. Après avoir examiné les bois de la nature actuelle, et les tourbes qui paraissent devoir leur existence à une modification des végétaux de notre époque susceptible de s'effectuer encore aujourd'hui, il nous reste à étudier les combustibles fossiles.

La géologie classe ces substances d'après l'époque de leur formation ou plutôt de leur dépôt dans le sein de la terre; nous allons voir que la chimie et les arts doivent aussi s'attacher à ce mode de classification, qui offre le moyen le plus net de généraliser les caractères propres à chacune de ces substances.

Après la tourbe, qui appartient aux terrains d'alluvion les plus modernes, on trouve, en descendant, divers dépôts de lignite dans les terrains tertiaires; d'autres lignites se montrent aussi dans les couches supérieures des terrains secondaires, mais les couches inférieures de ceux-ci n'en présentent plus, et offrent à la place la houille proprement dite. Enfin dans les terrains intermédiaires on ne trouve plus de houille, mais de l'anthracite.

Toutes ces substances combustibles sont évidemment dues à des dépôts de matières végétales, et quelquefois peut-être de matières animales, qui, par une altération longue et profonde, se sont transformées en divers produits. Dans un phénomène de cette espèce on doit s'attendre à observer de légères variations de nature entre ces divers dépôts, et même entre les

dépôts de la même formation; c'est en effet ce qui a lieu, mais il existe pourtant une ressemblance générale entre les dépôts de même date géologique, qui permet de reconnaître assez facilement l'anthracite, la houille et les lignites, indépendamment du gisement. On peut toutefois trouver de l'anthracite et du lignite dans la houille; on peut aussi trouver des anthracites et des lignites, qui se rapprochent plus ou moins de la houille, mais ce sont des échantillons qui ne représentent pas la composition générale du dépôt où on les a recueillis.

Il ne faut donc pas perdre de vue que si les matières désignées par les minéralogistes sous les noms de lignite, houille, anthracite, sont, dans leur état le plus parfait, des substances évidemment distinctes, on peut néanmoins trouver tant de corps intermédiaires entre les précédents, que l'on passe de l'un à l'autre par les nuances les plus insensibles, soit que l'on considère les caractères physiques, soit que l'on examine la composition elle-même. Ces matières dans leurs divers états ne peuvent pas être également propres aux usages économiques, ce qui exige qu'on s'en forme une idée précise par une discussion attentive de leurs propriétés. La liaison qui existe d'ailleurs entre ces corps nous oblige à les étudier comparativement et à les confondre pour ainsi dire en un groupe unique.

Une courte description est nécessaire pour fixer la valeur des mots en tant qu'ils s'appliquent à des matières sur lesquelles tout le monde est d'accord. Nous suivrons l'ordre qui paraît le plus naturel, en admettant que les idées qu'on peut se faire de la formation de ces produits soient fondées. Nous étudierons d'abord ceux qui se rapprochent le plus du bois ordinaire, et nous terminerons par ceux qui paraissent consister en charbon pur ou presque pur.

LIGNITES.

598. On désigne sous ce nom un combustible fossile, qui se présente tantôt avec une couleur brune et une texture ligneuse évidente; tantôt avec la même couleur, mais sans apparence ligneuse et plutôt sous forme terreuse ou pulvérulente; tantôt avec une couleur noire réunie à une structure ligneuse évidente; tantôt enfin avec la même couleur noire réunie à une cassure résineuse ou conchoïde, sans apparence ligneuse. Soumis à la distillation, les lignites se comportent à la manière du bois ou plutôt de la tourbe. Ils fournissent du charbon contenant plus ou moins de matières terreuses, de l'eau chargée d'acide pyroligneux et d'ammoniaque, du goudron, enfin des gaz hydrogène carboné, oxide de carbone et acide carbonique. Les quantités doivent varier suivant les espèces.

Nous reviendrons plus loin sur la composition réelle des lignites. Les détails précédents nous offrent seulement un résultat général, c'est que ces matières se comportent au feu comme le ferait une tourbe, avec les variations qui peuvent résulter de la présence des matières animales.

Mais la ressemblance avec les tourbes devient plus évidente par d'autres procédés. De même que celles-ci, les lignites se dissolvent dans la potasse et colorent la liqueur en brun, à la manière de l'ulmine. Les lignites dis-

tillés laissent de même que les tourbes un résidu charbonneux, tantôt semblable pour la forme à l'échantillon essayé, tantôt pulvérulent. Ces deux caractères ne se trouvent jamais réunis, ni dans les houilles, ni dans les anthracites.

Examinons maintenant les principales variétés de lignite.

599. *Lignites ternes.* Sous ce nom se trouvent compris tous ceux qui renferment des quantités assez grandes d'ulmine pour que cette matière puisse en être regardée comme le principe caractéristique. Ils se rapprochent donc des tourbes. Ils présentent quelquefois la structure fibreuse des végétaux d'une manière si parfaite, qu'on peut déterminer ceux-ci avec certitude. Quelquefois une décomposition plus avancée les a transformés en ulmine presque pure; la structure végétale est alors détruite, et les lignites n'offrent plus qu'une masse homogène d'apparence terreuse. Tel est le cas de la *terre d'ombre* ou *terre de Cologne*, qu'on extrait principalement à Brülh, aux environs de cette ville. Par une décomposition et une altération plus avancées, ces lignites acquièrent une structure schisteuse et quelquefois un aspect un peu brillant. Dans ce cas ils sont souvent accompagnés de pyrites, et donnent naissance à des exploitations assez importantes de sulfate d'alumine pour la fabrication de l'alun. Lorsqu'ils ne renferment que peu ou pas de pyrites on les emploie comme combustible pour les évaporations, la cuisson de la chaux, etc.

En France on en trouve des dépôts plus ou moins considérables dans le Soissonnais et le Laonnais dans le département de l'Aisne, à Montdidier dans le département de la Somme; à Sainte-Marguerite près de Dieppe; à Ruelle dans le département des Ardennes; à Piolenc, près d'Orange, dans le département de Vaucluse.

600. *Lignites piciformes.* Ceux-ci se rapprochent bien plus des véritables houilles que les précédents; ils en ont la couleur noire et l'éclat; leur structure est massive, quelquefois un peu schistoïde; leur aspect rappelle celui de la résine ou de la poix; du reste, ils se distinguent des houilles bien caractérisées, en ce que chauffés ils brûlent sans boursouflement, et même sans que le charbon qu'ils laissent ait changé de forme. Ces lignites sont si rapprochés des houilles, que MM. Voigt et Brongniart ont placé parmi eux la houille connue sous le nom de *cannel-coal*, en Angleterre, que nous examinerons plus tard, et qui possède au plus haut degré tous les caractères des meilleures houilles.

Les lignites piciformes produisent souvent des bancs puissants et d'une facile exploitation. Les environs d'Aix, de Marseille, de Toulon, de Vaucluse, de Ruelle (Ardennes) en offrent de ce genre. Parmi les nombreuses localités où on les retrouve, nous nous contenterons de citer les environs de Vevey et de Lausanne, Meissner en Hesse, etc., etc. Partout, ces lignites remplacent la houille dans ceux de ses usages qui n'exigent pas les qualités spéciales des houilles grasses.

601. C'est dans cette variété de lignite que se trouve le *Jayet*. Personne n'ignore que cette matière s'exploite pour des objets d'ornement et de

goût. Son extraction et les procédés qu'on emploie pour la tailler méritent quelques détails.

On fait divers objets d'ornement avec le jayet, façonné en poires ou en grains plus ou moins gros, taillés à facettes. Ces grains servent à former des pendants d'oreilles, des colliers, des ajustements de deuil, des rosaires, des chapelets, des croix, etc.

C'est principalement à Sainte-Colombe-sur-Lers, département de l'Aude, que cette fabrication s'est concentrée; elle y donnait lieu autrefois à une industrie assez considérable. On y travaillait non-seulement le jayet provenant des mines de ce département, situées entre Bugarach et les bains de Rennes, mais encore celui qu'on retirait des mines de l'Aragon. On a abandonné depuis vingt ans les mines du pays, et on n'emploie plus que le jayet espagnol.

Pour former les ornements en jayet, on commence par le réduire en petits morceaux au moyen d'un gros couteau. On leur donne à peu près la forme qu'ils doivent avoir; on les perce ensuite au foret dans les points convenables, et on les taille à facettes sur une meule horizontale en grès grossier, continuellement mouillée, et semblable à celle des lapidaires.

La facette est produite en plaçant la pièce vers la circonférence de la meule où la pierre est rude, et *dévore* (c'est l'expression technique) le grain du jayet. On la polit ensuite en portant le morceau vers le centre de la pierre qui est lisse et qu'on maintient dans cet état au moyen d'un silex qu'on y passe de temps en temps avec une forte pression. On voit que sans changer de place ni d'outil, l'ouvrier taille et polit de suite la même pièce. Comme le jayet est fort tendre en comparaison de la meule, il se façonne avec une grande facilité; un ouvrier ébauche au couteau, en un jour de 1,500 à 4,000 pièces, suivant leur grosseur; les perceurs font de 3 à 6,000 trous par jour, et on peut évaluer à 15,000 le nombre de facettes qu'un lapidaire peut faire dans le même temps.

Les ouvrages fabriqués en jayet se vendaient peu en France. La plus grande partie s'exportait en Allemagne, en Afrique, en Turquie, en Espagne ou dans les colonies. Ce commerce a souffert d'étranges variations.

Ainsi, les ateliers de Sainte-Colombe étaient évalués, il y a cent ans, à 250,000 fr., et occupaient 1,000 à 1,200 ouvriers.

En 1806 on les évaluait à 50,000 fr., et ils n'occupaient plus que 150 ouvriers.

En 1811 il ne restait plus qu'un seul moulin dont la valeur était réduite à 7,500 fr. Il n'occupait que quinze ouvriers.

Aujourd'hui cette fabrication doit être presque perdue, car les états de douane n'indiquent plus d'exportation depuis 1822, époque où elle était déjà très-faible.

La variété de lignite qui se travaille ainsi ne constitue pas des dépôts particuliers; elle se trouve en nodules ou même en lits interrompus dans les bancs de lignite piciforme, et quelquefois aussi, mais plus rarement, dans les couches de lignite terne ou de lignite fibreux. On ignore, du reste

si le jayet se rencontre indifféremment dans tous les dépôts de lignite, ou bien s'il n'appartient qu'à quelques uns d'entre eux dont la formation daterait de la même époque géologique.

On trouve quelques détails sur les établissements et les mines de jayet du département de l'Aude, dans les *Annales des mines*, n° 4, pag. 35.

HOUILLES.

602. Des lignites aux houilles proprement dites, il y a géologiquement des différences notables, mais chimiquement le passage est insensible; c'est ce qui deviendra manifeste si l'on compare les lignites énumérés en dernier lieu avec les houilles que nous allons classer les premières. On peut partager en trois variétés les houilles connues. En général, les houilles ne se dissolvent pas dans la potasse caustique, et laissent par la calcination en vases clos un charbon plus ou moins caverneux.

603. 1° *Houille sèche.* Elle est d'un noir passant au brun ou au gris; sa cassure a peu d'éclat; elle s'allume avec peine; elle s'échauffe sans se gonfler ni fondre, avec une flamme bleuâtre.

Cette variété se confond presque avec le lignite piciforme; elle ne se trouve pas en grandes masses, mais elle accompagne quelquefois la houille grasse. On donne souvent le nom de houille sèche à des lignites de la variété piciforme.

604. 2° *Houille grasse.* D'un noir brillant, quelquefois irisé; sa cassure est éclatante, elle est plus légère que la précédente, beaucoup plus friable, s'allume bien plus aisément, et brûle avec une flamme longue et blanche qui fournit beaucoup de fuliginosités; en brûlant elle se gonfle plus ou moins, et entre dans une sorte de fusion pâteuse.

Elle ne se trouve jamais dans les terrains calcaires, et n'a été observée que dans ceux de psammites et de schistes qui constituent le terrain houiller proprement dit.

605. 3° *Houille compacte.* Nous plaçons en dernier lieu cette variété, qui est plus rare que les précédentes. On en connaît trop mal le gisement pour qu'on puisse assurer qu'elle n'appartient pas aux lignites; elle en diffère toutefois complétement, parce qu'elle s'allume aisément, qu'en brûlant elle se boursoufle beaucoup, et qu'elle fournit une abondante émission de gaz hydrogène bi-carboné, qui produit de longues flammes blanches. Elle se laisse tailler et polir à la manière du jayet; elle est d'un noir-grisâtre, terne; sa cassure est conchoïde ou droite, à surfaces planes; elle est légère et résistante, mais elle n'a pas la dureté du jayet.

Cette houille se trouve dans le Lancashire, où elle a pris, à cause de sa longue flamme, le nom de charbon-chandelle, *cannel-coal*. C'est le *lignite candelaire* de M. Brongniart qui, d'accord avec M. Voigt, regarde le cannel-coal comme un lignite. On pourrait l'appeler *houille candelaire* avec d'autant plus de raison qu'elle se consomme presque en entier pour la fabrication du gaz de l'éclairage en Angleterre; mais le nom de *houille compacte* exprime bien sa texture.

On en a fait des vases et autres objets d'ornement. Taillée et polie, elle est d'un assez beau noir.

ANTHRACITE.

606. Nous avons déjà fait mention de ce corps (444) en nous occupant du charbon pur. L'anthracite ne semble en effet contenir que des traces insignifiantes d'hydrogène et d'oxigène. Ce qui explique pourquoi c'est le plus difficile à brûler de tous les combustibles minéraux. Il ne produit ni flamme ni fumée. Il ne s'allume qu'avec de grandes difficultés, et lorsqu'il est enfin parvenu à l'incandescence, il suffit de l'exposer à un courant d'air trop rapide pour qu'il s'éteigne promptement. De là le nom de *charbon de terre incombustible*, qui lui a été donné par les ouvriers.

Voici l'analyse de quelques anthracites, par M. Héricart de Thury.

Localités.	Carbone.	Silice, alumine, oxide de fer.
Clos du chevalier, près d'Allemont. . .	97,25 . . .	2.75
Venose, près d'Oisans.	90.25 . . .	10.75
Laval et Sainte-Agnès.	90.00 . . .	10.00
Les Rousses (commune d'Huez). . . .	84,50 . . .	15,50
Lischwitz, près Géra, cercle de Neustadt.	88,00 . . .	12.00

La difficulté qu'on éprouve à déterminer la combustion de l'anthracite est un obstacle très-grand à tout emploi économique de ce corps. Nous reviendrons sur ce point en nous occupant de l'exploitation des mines de fer. Il est possible, en effet, que l'anthracite puisse un jour être utilisé dans les hauts-fourneaux, tandis que dans presque tous les autres travaux industriels son usage doit être peu praticable, en raison de la haute température que ce combustible exige pour éprouver une combustion complète.

Dans tout ce que nous allons dire des combustibles fossiles, nous ferons abstraction de l'anthracite.

COMPOSITION GÉNÉRALE DES COMBUSTIBLES FOSSILES.

607. Il existe entre toutes les masses de ce genre des rapports généraux sans doute, mais il existe aussi des différences essentielles. Nous allons considérer d'abord la composition élémentaire des combustibles fossiles, d'après le travail de M. Karsten. On peut, en quelque sorte, prendre l'ulmine comme type de composition de certains lignites; mais quelle que soit l'origine des houilles, ce qui est incontestable, c'est qu'il n'existe pas un corps formé d'éléments en proportions définies, auquel on puisse donner ce nom d'une manière plus spéciale, et autour duquel on puisse grouper les variétés nombreuses qui sont connues. Le ligneux présente une composition bien déterminée; il doit en être de même des tourbes et de la plupart des lignites; mais les houilles paraissent varier singulièrement et réaliser toutes les nuances qui marquent le passage d'un corps défini à un nouvel état d'aggrégation très-éloigné du point de départ, et qui ne se serait pas entièrement réalisé.

Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter un coup d'œil sur la table suivante, qui exprime les résultats obtenus par M. Karsten. On a fait abstraction des cendres, en sorte que les résultats indiquent la composition de la partie combustible supposée pure.

Composition élémentaire de divers Combustibles fossiles, et état du Coke qu'ils fournissent.

COMBUSTIBLES FOSSILES ESSAYÉS.	DENSITÉ.	Coke pour 100.	État du coke.	100 PARTIES DU COMBUSTIBLE PUR contiennent			POUR 1000 ATOMES de carbone.		ATOMES d'hydrogène pour 1000 d'oxigène.
				Carb.	Hydrog.	Oxig.	atom. d'oxig.	atom. d'hyd.	
1. Houille lamelleuse, molle, d'Eschweiler, pays d'Aix-la-Chapelle. .	1.5005	81.06	Boursouflé, très-gonflé.	90.22	5.24	6.54	54	437	7965
2. Houille lamelleuse, molle, d'Essen et Werden, Westphalie.	1.2757	79.69	. . . *Id.*	88.68	5.21	8.11	69	441	6356
3. Cannel coal.	1.1652	51.52	. . . *Id.*	74.83	5.45	19.72	199	886	4444
4. Houille intermédiaire entre la houille lamelleuse et la houille piciforme. Newcastle.	1.2563	68.68	Boursouflé. . . .	84.99	5.23	11.78	104	462	4402
5. Houille schisteuse passant à la piciforme, de Vellesweiler, pays de Sarrebruck.	1.2677	66.05	Un peu boursouflé.	821.5	5.23	14.62	146	479	3554
6. Houille lamelleuse d'Essen, plus dure que le n° 2.	1.3065	88.56	Fritté.	93.03	1.12	5.85	47	146	3070
7. Houille schisteuse, compacte, de Benthen. Haute-Silésie.	1.2846	67.39	. . . *Id.*	78.89	5.22	17.89	171	498	2901
8. Bois fossile passant au lignite, de Bruhl, près Cologne.	»	47.88	Pulvérulent. . .	64.10	5.03	30.87	363	955	2620
9. Houille d'Essen, lamelleuse, plus dure que le n° 6.	1.3376	88.56	. . . *Id.*	96.60	0.44	1.96	23	55	2400
10. Lignite jayet passant à la h[lle] piciforme, de Utweiler, rive droite du Rhin.	1.2081	70.75	. . . *Id.*	77.88	2.57	19.55	181	402	2114
11. Houille schisteuse de Brayenkowitz, Haute-Silésie.	1.5098	58.62	. . . *Id.*	76.07	2.85	21.08	209	455	2171

608. Comment ces éléments sont-ils associés dans la houille ? C'est ce qu'il est difficile de décider aujourd'hui. Les analyses précédentes ne peuvent pas nous éclairer à cet égard, car les houilles sont bien évidemment formées de diverses matières définies, mais mélangées en proportions variables. Il est hors de doute, pour moi, que les houilles renferment divers carbures d'hydrogène qui forment la plus grande partie de leur masse; mais comme ces carbures doivent être décomposables par la chaleur, on ne pourrait les isoler que par l'action de dissolvants convenables, tels que les huiles de naphte ou de térébenthine.

On se forme ordinairement une idée générale de la houille qui me paraît tout à fait inexacte. On la considère comme un mélange d'une matière carbonacée analogue à l'anthracite avec une matière bitumineuse. Cette composition peut être vraie pour certains lignites qui donnent beaucoup de goudron à la distillation, et qui laissent un charbon pulvérulent pour résidu, mais elle ne peut l'être pour les vraies houilles. La fusibilité de celles-ci, qui se manifeste par le charbon caverneux qu'elles laissent, indique évidemment que le charbon n'est point mêlé mais bien plutôt combiné, et qu'il fait réellement partie d'une substance fusible, très-dominante dans la composition des houilles.

On appréciera l'utilité et la vérité de cette observation après avoir parcouru la portion du tableau précédent, où l'on voit le rapport entre l'état du coke et la composition élémentaire des combustibles essayés.

609. En effet, le résultat le plus évident de cette partie du tableau, c'est que les houilles sont d'autant plus fusibles qu'elles renferment davantage d'hydrogène en excès relativement à l'oxigène. Nous verrons plus tard que cette remarque est plus générale encore, et il ne sera peut-être pas inutile de joindre ici quelques faits qui le prouvent. Lorsqu'une matière organique contient 48 pour 100 de carbone au plus, et le reste en oxigène et hydrogène dans les rapports qui constituent l'eau, elle peut être fusible ou volatile; le sucre, les gommes, l'amidon sont dans ce cas. Lorsque la proportion de carbone dépasse 50 pour 100, la substance ne devient fusible ou volatile qu'autant qu'elle renferme de l'hydrogène en quantité plus grande que celle qui convertirait l'oxigène en eau. Toutes les variétés de ligneux sont infusibles. Elles sont formées d'eau et de carbone, et ce dernier y entre pour plus de 50 centièmes. Les huiles, les éthers, les résines, la cire, etc., qui renferment de l'hydrogène en excès, sont au contraire très-fusibles et souvent volatils, quoique renfermant de 50 à 90 centièmes de carbone.

Il est évident, par ces remarques même, qu'outre la proportion de l'hydrogène relativement à l'oxigène, il faut aussi tenir compte de sa quantité absolue. Relativement aux houilles et aux combustibles analogues, il faut observer que si la quantité absolue d'hydrogène ne s'élève pas à 2 pour 100, on doit peu s'attendre à les trouver fusibles.

610. On aura tout à l'heure la preuve que c'est bien le rapport entre l'oxigène et l'hydrogène qu'il importe le plus de considérer dans les houilles. Pour peu que l'on examine les chiffres du tableau, on voit bien que la quantité de charbon varie étrangement. M. Karsten n'a pas rencontré de

houille qui ait fourni moins de 48 pour 100 de charbon, ni plus de 90 pour 100. Entre ces deux limites, à peine pourrait-on trouver un seul nombre qui ne fût propre à exprimer le produit en charbon de quelque houille. Il est donc impossible de tirer de là un moyen de classement, mais comme on remarque des différences frappantes dans la forme extérieure des charbons extraits par distillation ou cokes, on peut partager les houilles en trois classes principales :

1° Les houilles à coke boursouflé ;

2° Les houilles à coke fritté ou coagulé ;

3° Les houilles à coke pulvérulent.

Or, dans ces trois classes, ainsi qu'on peut s'en assurer dans le tableau, l'état du coke se lie essentiellement avec le rapport entre l'oxigène et l'hydrogène qui existent dans la houille ; de sorte qu'on peut établir les règles suivantes :

1° Une houille à coke très-boursouflé, et par conséquent très-fusible, doit contenir au moins 3 p. 100 d'hydrogène, et au plus la quantité d'oxigène nécessaire pour transformer la moitié de cet hydrogène en eau.

2° Une houille à coke fritté, et par conséquent peu fusible, peut contenir des quantités assez variables d'hydrogène; mais quand la proportion dépasse 1,5 p. 100, l'oxigène doit se trouver en quantité telle, qu'il puisse transformer au moins les deux tiers de l'hydrogène en eau.

3° Enfin, quand les proportions de l'oxigène à l'hydrogène se trouvent à peu près dans les rapports qui constituent l'eau, la houille sera presque infusible et son coke pulvérulent.

La distinction des houilles qui se boursouflent, et de celles qui ne se boursouflent pas, est depuis longtemps établie dans les arts ; ces deux combustibles se comportant différemment, les praticiens ont dû remarquer bientôt la grande influence que ces caractères exercent sur l'usage qu'on en fait, les uns ne pouvant pas être remplacés par les autres. On croyait que les houilles qui se boursouflent contenaient moins de charbon que les autres ; mais le tableau précédent détruit cette erreur, en montrant que certaines houilles ne donnent qu'environ 50 p. 100 de coke pulvérulent ou fritté, tandis que les houilles à coke boursouflé qui en donnent rarement aussi peu, peuvent fournir environ 80 p. 100 d'un charbon très-lâche et très-gonflé.

611. Toutefois, il ne suffit pas d'examiner l'état du coke; il faut encore tenir compte de sa quantité, pour faire d'utiles applications des analyses précédentes.

Les houilles de la première classe seront seules convenables pour l'éclairage au gaz ; elles s'appliqueront d'autant mieux à cet usage, que la quantité absolue de l'hydrogène sera plus grande. Le cannel-coal sera donc la meilleure pour cet objet parmi les houilles analysées. Celles de la seconde classe ne conviendront que très-imparfaitement à l'éclairage. Il en sera de même des combustibles de la troisième.

612. Relativement au chauffage, il faut distinguer plusieurs cas. Tantôt la chaleur doit être immédiate et forte ; tel est le cas des houilles dites

maréchales, qui doivent servir pour donner au fer la chaude suante, afin qu'on puisse le souder; elles ne peuvent se trouver dans la troisième classe qu'autant que la teneur en carbone est considérable. On peut en trouver dans la seconde et la première; les meilleures seront même celles qui tiendront le milieu entre les deux; elles donneront alors en effet assez de chaleur pour ramollir le fer au point convenable, et cette chaleur sera soutenue; en outre, elles se ramolliront assez pour former la voûte. En général, la meilleure bouille maréchale sera celle qui, par une grande teneur en carbone, brûlera sans donner beaucoup de flamme, de manière à produire son effet calorifique au point même de la combustion, et qui donnera en outre un coke boursouflé.

Lorsque le chauffage doit être fait avec flamme, il est évident que les houilles à coke boursouflé seront les meilleures, puis celles à coke fritté. et enfin celles à coke pulvérulent. Dans chacune de ces classes, les houilles les moins riches en carbone seront préférables aux autres; de sorte qu'une houille à coke pulvérulent, très-riche en carbone, ne pourra pas servir, ou du moins sera la plus mauvaise de toutes. Dans le cas contraire, il faudra prendre l'ordre inverse.

613. Relativement à la quantité de chaleur que développe la houille, on estime en général qu'elle est égale à celle que fourniraient séparément le carbone et l'hydrogène en excès relativement à l'oxigène. D'où il suit qu'on peut assez bien établir l'ordre suivant :

Houille à coke boursouflé, très-hydrogénée.
Id. très-riche en carbone.
Houille à coke fritté, très-riche en carbone.
Houille à coke pulvérulent, très-riche en carbone.
Houille à coke fritté, pauvre en carbone.
Houille à coke pulvérulent, pauvre en carbone.

Par le calcul, une houille de qualité moyenne, analogue aux numéros 4 et 5 du tableau doit donner assez de chaleur pour porter de 0° à 100°, environ 60 fois son poids d'eau. En effet :

k		k
0,74 carbone	=	58.4 eau portée de 0° à 100.
0.01 hydrogène	=	2,3
0,13 oxig. et hydrog. dans les proport. pour faire de l'eau	=	0,0
0.12 cendres	=	0,0
1 kilog. houille	=	60,7 kil. d'eau portés de 0 à 100

Par l'expérience le résultat est à peu près le même, car en fabrique on trouve qu'il faut toujours environ 1,7 de bois très-sec pour remplacer 1 de houille ordinaire. D'où l'on voit que si 1 kilog. de bois élève 35 kilog. d'eau de zéro à 100 degrés, $1,7 \times 35 = 59,5$ sera la quantité obtenue par une partie de houille, ce qui est d'accord avec le calcul. Ce rapport est confirmé d'une autre manière, car on trouve encore en pratique, que 1 p. de houille est remplacée par 2,3 de bois simplement séché par son séjour à l'air. Or,

ce bois contenant 25 pour 100 d'eau libre, sa faculté calorifique n'est plus représentée que par 26 d'eau élevée à 100°, d'où l'on tire $26 \times 2,3 = 59,8$, ce qui s'accorde encore avec le résultat précédent.

D'ailleurs Hassenfratz a fait sur ce sujet des expériences directes, qui lui ont donné de 57.4 à 71,5 pour la quantité d'eau portée de 0° à 100° par 1 partie de houille. Ces variations tiennent à la proportion des principes combustibles et à celle des cendres.

614. Il est évident qu'en fabrique la meilleure manière de juger la qualité d'une houille consiste à déterminer par expérience la quantité d'ouvrage qu'elle fait dans le fourneau où l'on veut en faire usage. Toutefois cet essai demande encore quelques précautions qui ont surtout pour but de rendre la combustion complète, le tirage actif, et de prévenir cependant le passage d'une masse inutile d'air.

A cet égard il faut encore avoir recours au tableau si souvent cité. En effet, une houille d'un bon usage peut pourtant ne s'enflammer qu'avec peine; tel est le cas des houilles à coke fritté, et surtout de celles à coke pulvérulent, quand elles sont d'ailleurs très-riches en carbone. Pour l'essai d'une telle houille, il faut avoir soin de commencer le feu avec une houille facile à s'enflammer, et ne mettre l'autre que lorsque le feu est bien actif. Quelquefois même de telles houilles ne peuvent être employées seules, et produisent pourtant de bons résultats quand on les mêle avec des houilles grasses, qui facilitent leur combustion.

D'un autre côté, une houille à coke boursouflé qu'on essayerait sur une grille trop étroite ou dans toute autre circonstance qui rendrait le passage de l'air malaisé, ne produirait qu'un faible effet en raison de son état pâteux, qui obstruant les issues de l'air rendrait la combustion incomplète. Dans de semblables circonstances, il ne faudrait l'essayer qu'après l'avoir mêlée avec une houille à coke fritté ou pulvérulent.

Enfin, dès le commencement de la combustion, les morceaux des houilles à coke boursouflé se colleront d'abord, puis se déchireront toujours en brûlant, de manière à présenter un charbon très-divisé à l'air, tandis que les autres ne produiront pas cet effet. Cette circonstance montre que l'état de division influe peu sur l'emploi des premières et beaucoup sur celui des suivantes. Celles-ci en morceaux trop volumineux brûleraient trop lentement, et en morceaux trop menus tomberaient en grande partie au travers des grilles, puisque les fragments ne pourraient pas se coller par la première impression de la chaleur.

615. Nous avons fait jusqu'à présent abstraction des cendres, mais il est nécessaire d'en dire quelques mots. Leur quantité très-variable ne peut guère s'apprécier par des essais en petit, la houille étant généralement une matière peu homogène. Dans la combustion des houilles en grande masse, on trouve que le résidu varie de 10 à 20 pour 100. C'est un des éléments les plus importants de l'appréciation des houilles. Quant à leur nature, elle varie peu. On y trouve de la silice, de l'alumine, de la magnésie, de l'oxide de fer, de l'oxide de manganèse et du sulfate de chaux en quantités variables. Cette composition, qui se rapproche de celle du

laitier des forges, explique pourquoi les cendres de la houille sont toujours sous forme de scories demi-fondues, connues sous le nom de *mâchefer*.

M. Karsten, qui s'est occupé aussi de recherches sur la composition des cendres de houille, y a cherché vainement l'iode, l'acide phosphorique, l'oxide de chrôme et l'acide hydrochlorique libres ou combinés. Parmi ces corps, l'iode et l'acide hydrochlorique devraient se trouver dans les houilles qu'on peut supposer s'être formées aux dépens de végétaux marins. L'acide phosphorique devrait surtout accompagner les houilles produites par des végétaux terrestres. Quant à l'oxide de chrôme, on ne voit trop comment il pourrait s'y rencontrer.

616. Ce n'est pas toutefois qu'on ne rencontre souvent dans la houille des substances accidentelles, logées dans les fissures de ce combustible. Le bi-sulfure de fer, le carbonate de fer, le carbonate de chaux, la dolomie, le sulfure de plomb, celui de zinc, le deutoxide de fer, le sulfate de chaux, l'argile sont de ce nombre.

Parmi toutes ces substances, le sulfure de fer est celle qui s'y rencontre le plus souvent, et dont la présence exerce le plus d'influence sur l'emploi des houilles. En effet, au moment de la combustion, ce sulfure se transforme nécessairement en acide sulfureux et en oxide de fer, si celle-ci est complète. Cet acide peut dans certains cas être nuisible, quoique disséminé, dans un grand volume d'air. Ce n'est guère du moins que par cette circonstance que l'on peut expliquer les fâcheux effets de la houille dans quelques industries (CARMIN). Quand on distille de telles houilles, le soufre forme à la fois de l'acide hydrosulfurique et du sulfure de carbone qui donnent aux gaz de fâcheuses propriétés (ECLAIRAGE AU GAZ).

617. La présence du bi-sulfure de fer peut encore occasionner d'autres accidents. En effet, ce sulfure, exposé au contact de l'air humide, en absorbe l'oxigène, se transforme en sulfate de fer, et l'action peut devenir assez vive, si les masses sont volumineuses, pour que la température s'élève jusqu'au rouge. La houille s'embrase alors, et donne lieu à des incendies plus ou moins violents. Ce phénomène se présente dans quelques mines. Il se reproduit assez souvent aussi sur des amas de houille mis en magasin, quand elle a été enfermée humide; mais alors on s'en aperçoit bien vite, et il est facile d'y porter remède, car il suffit de remuer la houille, pour qu'elle s'éteigne.

Quand l'incendie a lieu dans la mine même et que la disposition des travaux ne permet pas d'inonder celle-ci, il est difficile d'éteindre le feu. Une foule de fissures du terrain servent à conduire l'air dans la couche embrasée, d'autres font fonction de cheminée, et au bout de quelques jours il devient impossible de pénétrer dans les travaux, soit en raison de la température élevée qui s'y établit, soit par suite de la présence de l'acide carbonique dans l'air des galeries. On conçoit que ce lent embrasement peut durer plusieurs siècles, si la mine est puissante et que les issues d'air soient au contraire de petite dimension.

618. Un phénomène remarquable s'est offert dans une mine embrasée,

à un quart de lieue de Saint-Étienne ; c'est la production d'une assez grande quantité d'hydrochlorate d'ammoniaque. La distillation des houilles donne toujours de l'ammoniaque ; ainsi sa présence n'est pas difficile à concevoir en pareil cas. Il n'en est pas de même de l'acide hydrochlorique, car nous avons vu que M. Karsten avait cherché vainement cet acide dans les diverses houilles. On peut présumer cependant que l'ammoniaque a pu l'emprunter aux hydrochlorates terreux que les eaux qui suintent au travers des couches du terrain contiennent toujours et en particulier dans cette localité.

Quoiqu'il en soit, les fumarolles qui se sont établies depuis l'incendie émettent continuellement de l'hydrochlorate d'ammoniaque en vapeur, outre les produits ordinaires de la combustion des houilles. Ce sel se condense sur les corps voisins, s'y dépose en cristaux, qui sont détruits et dissous par les pluies. Il ne serait pas impossible de mettre ce produit à profit ; il suffirait d'établir sur les fumarolles un hangar en planches ; le sel déposé sur les murs serait ramassé de temps en temps.

En Chine il existe deux espèces de volcans qui fournissent tout le sel ammoniac consommé dans ce pays. D'après les diverses circonstances de localité ou de manière d'être, il est assez probable que ce sont des houillères embrasées.

619. La houille est peu hygrométrique. Les expériences de M. Karsten montrent que divers échantillons de cette matière, exposés à l'air pendant longtemps et soumis ensuite à l'action d'une température de 100°, perdent tout au plus 2 ou 3 p. 100. Cette quantité est peut-être même exagérée. Elle pourrait se réduire à 1 p. 100 sans inconvénients, pour les houilles ordinaires.

Quand on mouille la houille et qu'on la laisse égoutter ensuite, on trouve qu'elle a augmenté à la fois de poids et de volume. En général, l'un et l'autre de ces effets se manifestent à un plus haut degré sur les houilles poreuses que sur celles qui sont compactes ; mais l'augmentation de poids la plus faible est de 10 p. 100 de houille sèche, et la plus forte peut aller jusqu'à 60 p. 100. A la vérité, on suppose ici que la houille a simplement été égouttée pendant un quart d'heure; mais il n'en est pas moins évident que des houilles mouillées peuvent conserver un excès de poids trompeur. L'augmentation de volume est très-notable aussi, car elle varie d'un sixième à un quart. On ne saurait donc trop se prémunir contre cette cause de perte, soit qu'on achète la houille au poids, soit qu'on l'achète au volume, ainsi que cela se pratique ordinairement. (*Ann. des mines*, n° 65, p. 412).

620. Nous avons vu que la densité de la houille varie de 1,20 à 1,35, et même de 1,16 à 1,40. Cette différence en introduit une dans le poids d'une mesure donnée de houille ; mais les vides laissés au moment du mesurage en causent de plus grandes encore. L'espace vide peut varier, en effet, du tiers à la moitié de la capacité de la mesure. Il en résulte que le poids de l'hectolitre est loin d'être égal, même au poids de l'eau qui remplirait cette mesure.

Voici le poids de l'hectolitre de houille mesuré ras à la manière des marchands pour quelques houilles de France. (*Ann. des mines*, nº 65 p. 415).

Houille de la mine de Labarthe.	88 kilogr.
Houille d'Auvergne et de Blanzy.	87
Houille de la mine de Combelle.	86
Houille de la mine de Lataupe.	85
Houille de la mine de Saint-Etienne. . .	84
Houille de la mine de Decise.	83
Houille de la mine du Creusot.	79

L'hectolitre mesuré comble pèse environ 100 kilogrammes.

On sait que la voie de houille se compose de quinze hectolitres mesurés ras, ou de douze hectolitres mesurés comble.

621. L'exploitation de la houille se fait en diverses contrées.

L'Angleterre et l'Écosse présentent les exploitations les plus gigantesques. Les Pays-Bas viennent ensuite, puis la France. Les autres contrées du globe n'offrent que des exploitations comparativement peu importantes. Voici du reste un tableau qui indique à peu près les quantités extraites annuellement dans tous les pays où on exploite la houille.

Pays.	Quintaux métriques.	Valeur sur le carreau des mines.
Angleterre.	75,000,000. . .	90,000,000 fr.
Pays-Bas, prov. pruss., Rhénanes, duché de Luxembourg. . . .	31,000,000. . .	37,050,000
France.	10,000,000. . .	12,000,000
Prusse, Silésie. . . .	3,000,000. . .	3,600,000
Hanovre et principautés de la confédération germanique. . . .	3,000,000. . .	3,600,000
Etats-Unis d'Amérique.	1,500,000. . .	1,800,000
Saxe.	600,000. . .	720,000
Autriche.	340,000. . .	400,000
Bavière.	160,000. . .	192,000
	124,600,000	149,312,000

Il ne peut entrer dans notre plan d'examiner d'une manière plus particulière le gisement ou l'exploitation des mines de houille. Parmi les ouvrages nombreux qui peuvent être consultés à ce sujet, nous nous contenterons même de citer l'excellent article Houille, dont M. de Bonnard a enrichi le Nouveau Dictionnaire d'histoire naturelle publié par M. Déterville.

CHAPITRE V.

Charbon de houille ou coke.

622. L'abondance de la houille en Angleterre a fait imaginer depuis longtemps dans ce pays divers moyens pour rendre cette matière propre à opérer la fusion des mines de fer. Celui auquel on s'est arrêté consiste à dépouiller la houille de la majeure partie de son hydrogène et de son

oxigène par une distillation préalable. Le résidu de cette opération est un véritable charbon connu sous le nom de *coke*.

Le coke est tantôt pulvérulent, tantôt en masses frittées, tantôt en blocs boursouflés et caverneux. Dans les deux premiers cas, il occupe moins de volume que la houille dont il provient; dans le troisième, il en occupe davantage, et d'autant plus qu'il est plus boursouflé.

Les cokes pulvérulent et fritté sont noirs, peu brillants, plus ou moins friables, toujours très-denses et assez difficiles à brûler. Le coke boursouflé est aussi noir en poussière; mais en masse il est gris, avec des reflets métalliques gris d'acier; il se brise plus ou moins aisément, il est léger comparativement à la houille ou aux autres cokes; il s'allume assez facilement, et brûle sans peine jusqu'à complète destruction du charbon.

623. Toutefois, ces divers charbons ne brûlent bien qu'en grande masse; mais comme ils brûlent sans flamme, ils donnent une température locale très-élevée, et comme leur densité est très-supérieure à celle du charbon de bois, cette chaleur est bien plus soutenue. C'est par ces motifs que le coke est employé avec tant de succès dans le traitement du fer et dans les travaux de fusion dans des creusets. D'un autre côté, le pouvoir rayonnant du coke incandescent paraît très-supérieur à celui de tous les autres combustibles, ce qui explique sa supériorité dans tous les chauffages à foyer ouvert.

La préférence accordée au coke sur la houille pour le chauffage domestique, repose sur de simples considérations d'agrément. La houille produit, comme on sait, une flamme fuligineuse et odorante qui n'est pas agréable dans les appartements. Le coke, au contraire, brûle sans flamme ni fumée, ne répand aucune odeur, et présenterait tous les avantages du charbon de bois, s'il s'enflammait aussi facilement que lui.

624. Ces considérations légères ne suffiraient pas pour motiver l'étendue de cet article; aussi la préparation du coke y sera-t-elle bien plutôt considérée dans ses rapports avec le traitement des minerais de fer.

Dans l'exploitation des mines de fer, on ne peut employer la houille en nature, soit parce qu'étant exposée à la chaleur, elle fondrait et produirait dans toute la longueur des hauts-fourneaux une masse pâteuse que l'air aurait beaucoup de peine à traverser, soit encore parce que la plupart des houilles contenant du sulfure de fer, les fontes obtenues produiraient toujours un fer aigre cassant à chaud. Le principal objet de la transformation de la houille en coke est donc de priver ce combustible de la propriété de fondre au feu et de le débarrasser de la plus grande partie du soufre qu'il contient. Il est de toute évidence que si la première condition est remplie par cette opération, la seconde est bien éloignée de l'être. En effet, le bi-sulfure de fer passe pendant la carbonisation à l'état de sulfure ou de sesqui-sulfure, en perdant la moitié ou le quart de son soufre seulement. Le reste peut agir, en conséquence, sur la fonte pendant le travail du haut-fourneau, et produire le même genre d'effet qu'on a lieu de craindre du bi-sulfure lui-même.

Il paraît toutefois que ces craintes sont exagérées, et que la présence du

soufre dans le coke influe peu sur les propriétés du fer ; mais il n'en reste pas moins évident que si on veut du coke sans soufre, il faut employer une houille sans sulfure de fer, et que la préparation du coke, au lieu d'être regardée comme ayant pour objet le *désoufrage* de la houille, ainsi qu'on le pensait autrefois, ne tire son utilité que de la propriété que possède le coke de brûler sans se fondre.

625. La consommation du coke dans les usines à fer est si grande, et les qualités physiques de cette matière ont tant d'influence dans le travail, qu'on a dû chercher divers moyens pour rendre la carbonisation de la houille prompte, facile et sûre, tout en opérant sur de grandes masses, et tout en conservant au coke les caractères physiques qui conviennent au travail du fer.

On peut réduire à trois procédés principaux ceux qui sont employés dans la fabrication du coke. Le premier, sur lequel nous insisterons peu ici, consiste à distiller la houille dans des cornues de fonte. C'est celui qu'on emploie quand on veut recueillir le gaz pour l'éclairage; mais ce procédé, qui n'est praticable que dans les grandes villes, fournit du coke qui serait trop coûteux et trop boursouflé pour les usines. On le vend généralement pour le chauffage domestique. Nous reviendrons sur ce sujet en nous occupant de l'éclairage au gaz.

Le second se rapproche beaucoup du procédé ordinaire de la carbonisation des bois en meules. Dès l'origine de la préparation du coke pour les usines de fer, ce procédé fut mis en usage par les Anglais. Il fut importé en France en 1772 par Jars, qui fit nombre d'expériences sur cette matière sans beaucoup de succès, cette méthode de traitement ayant été peu comprise alors des propriétaires de forges.

Enfin, le troisième procédé consiste dans l'emploi de fourneaux variés, qui ont pour but de rendre la carbonisation de la houille plus facile et plus productive, et applicable d'ailleurs à de grandes masses.

626. Il est nécessaire, pour entendre ces divers procédés, d'établir ici quelques généralités relatives à la distillation des houilles.

Par la distillation, les houilles fournissent un résidu charbonneux (c'est le coke), de l'eau imprégnée de sels ammoniacaux, du goudron et des gaz qui consistent en hydrogène plus ou moins carboné, oxide de carbone, acide carbonique, acide hydrosulfurique, et sulfure de carbone en vapeur. Dans la distillation ordinaire, ces gaz servent à l'éclairage; dans les autres méthodes de carbonisation, ils sont brûlés à mesure qu'ils se dégagent, et contribuent à élever la température de la masse en économisant une partie du coke.

Les produits de la distillation varient en raison de la composition des houilles et des caractères du coke. Quand le charbon s'y trouve en grande quantité, l'huile qui se forme est plus épaisse; le contraire a lieu avec des houilles pauvres. Toutes les houilles donnent de faibles traces d'ammoniaque que l'on essaie de temps à autre de mettre à profit, mais jusqu'à présent on n'a pu parvenir à rendre cette exploitation lucrative.

Les houilles à coke pulvérulent, et pauvres en charbon, offrent des

traces d'acide acétique; elles donnent toujours du liquide aqueux, dans un rapport plus grand, relativement au fluide huileux, que les houilles à coke fritté, et dans ces dernières, ce rapport est plus grand que dans les houilles à coke boursouflé. La quantité des gaz est en raison inverse de la teneur en charbon. Ces gaz sont toujours en moindre quantité pour les houilles que pour la plupart des lignites; mais dans les premières, les combinaisons d'hydrogène et de carbone sont plus dominantes et plus riches en carbone, ce qui rend le gaz plus propre à l'éclairage. Plus la houille est capable de se boursoufler, plus s'accroît la proportion des carbures d'hydrogène en vapeur dans le mélange gazeux. Il ne se forme d'acide hydrosulfurique que si la houille est mêlée de bi-sulfure de fer, ce qui arrive presque toujours.

Les houilles de la troisième et de la seconde classe, dans lesquelles la quantité de carbone est faible, éprouvent seules une décomposition sensible au dessous de la chaleur rouge, et même dans ces houilles, tant que la température est basse, la décomposition ne fait que des progrès peu marqués. La substance huileuse ne se développe jamais qu'à la chaleur rouge obscur. Toutes les houilles exigent une faible chaleur rouge pour commencer la décomposition, et une chaleur rouge vive pour la terminer. Il n'est point de houille qui, par la distillation, outre l'huile et les gaz, ne dégage aussi de l'eau.

627. Dans toutes les houilles, comme dans le bois ordinaire, la quantité de charbon obtenue diffère selon qu'on a employé une chaleur lente ou une chaleur rapide. Cette différence est d'autant plus forte, que les houilles contiennent moins de charbon. Au surplus, ces différences de produit, dans toutes les houilles essayées par M. Karsten, n'excèdent pas 6 p. 100. Le produit en coke des houilles ordinaires à coke boursouflé, riches en charbon, ne varie pas au delà de 4 p. 100 dans les deux procédés de carbonisation. Ce point mérite donc peu d'attention; mais il n'en est pas de même d'une autre propriété fort remarquable par ses applications. Une chaleur faible et poussée très-lentement jusqu'à la plus forte chaleur rouge, diminue dans les houilles la propriété de fournir un coke soit fritté soit boursouflé. Telle houille qui, étant soumise à une incandescence rapide, s'annonce comme houille à coke fritté, peut, au moyen d'une chaleur poussée très-lentement, fournir du coke pulvérulent. C'est principalement dans les houilles intermédiaires de l'une à l'autre classe que l'on observe ce fait. Ainsi, par une chaleur lente, une houille à coke faiblement boursouflé fournira une masse moins lâche, moins étendue, moins légère que si l'on avait appliqué rapidement une chaleur rouge vive, et donnera du coke fritté. Cette remarque peut influer sur le choix des procédés de carbonisation que nous allons décrire.

628. *Carbonisation en meules.* Pour carboniser la houille, ou la convertir en coke par le procédé des meules, on la réduit en morceaux de trois ou quatre pouces cubes, dont on forme sur un plan horizontal un tertre conique de 4 à 5 mètres de diamètre sur environ 70 à 75 centimètres de hauteur; ce sont les dimensions les plus convenables pour obtenir une carbonisation complète.

La charbonnière achevée on la recouvre avec de la paille et de la terre franche légèrement humectée, en ayant soin de mettre la couche de paille assez épaisse pour que la terre ne pénètre pas entre les morceaux de houille, ce qui nuirait à l'action du feu. On peut remplacer la paille par des herbes ou des feuilles sèches ; on a essayé, mais sans succès, d'employer à cet usage des plaques de gazon ; mais dans les lieux où la paille est rare et chère on suit une autre méthode. Voici en quoi elle consiste.

L'arrangement de la charbonnière ou fourneau étant terminé, on recouvre la partie inférieure, depuis le sol du terrain jusqu'à la hauteur d'environ un pied, avec de petits morceaux de houille crue ; le reste de sa surface est recouvert avec des déchets de coke très-menus.

Par cette méthode on n'a pas besoin, comme par les autres, de pratiquer des trous autour de la circonférence pour l'évaporation de la fumée ; les interstices que laissent entre eux les petits morceaux de coke y suppléent et font le même effet.

Lorsque la charbonnière est recouverte jusqu'au sommet on jette quelques charbons allumés dans une ouverture d'environ 6 à 8 pouces de profondeur, qu'on a eu soin de ménager à cet effet en construisant la charbonnière ; on achève d'en remplir la capacité avec d'autres charbons ; lorsqu'on juge que le feu est pris, on recouvre l'ouverture par laquelle on l'a introduit ; tout le reste de l'opération se conduit comme pour la carbonisation du bois.

Une charbonnière de la dimension de celle que nous avons indiquée, exige quatre jours de feu ; mais plusieurs heures de moins si elle a été recouverte avec de la paille et de la terre. La houille rend en poids 40 pour 100 en coke.

629. Ce procédé a reçu diverses modifications qui ont pour but de le rendre plus expéditif, ou de le rendre applicable à des houilles pour lesquelles il ne réussirait pas si on ne faisait usage d'aucune précaution particulière.

Dans la plupart des usines maintenant, on donne à la meule la forme d'un prisme plus ou moins long, dont la largeur est d'environ trois mètres à la base et la longueur variable, mais ordinairement de 20 à 40 mètres. On place les gros morceaux de houille vers le milieu et la houille menue sur les bords. L'élévation de la meule est d'un mètre au plus. On met le feu par le haut et sur divers points à la fois. La marche de l'opération est la même que dans le cas précédent, mais la carbonisation se termine en vingt-quatre heures.

630. Quand la houille est un peu sèche, ce procédé réussit mal. On est obligé de le modifier pour rendre le tirage plus régulier et plus fort, les houilles grasses se carbonisant avec une température initiale plus basse que celle qui est nécessaire pour une houille sèche.

Le célèbre métallurgiste anglais Wilkinson imagina de placer au centre de la meule une cheminée en briques, percée de trous à sa partie inférieure pour ménager une issue constante à la fumée. La pl. 5, fig. 1, 2, 3, 4, 5, présente les principales dispositions de l'appareil.

La fig. 1 montre l'élévation de la cheminée. la fig. 2 sa coupe, et la fig. 3 un plan pris à la base de l'appareil; enfin la fig. 4 offre une coupe de l'ensemble de la meule, et la fig. 5 un demi-plan de ce même ensemble pris au niveau du sol.

On distingue dans ces figures six grands évents *b*, *b*, *b*, placés à la partie inférieure de la cheminée, et d'autres évents *d*, *d*, *d*, plus nombreux, mais plus petits, situés au dessus des précédents. Le massif *g*, *g* de la cheminée est en briques, revêtues au sommet d'une couronne *e*, *e* en fonte, qui préserve les briques supérieures de toute dégradation.

La cheminée a 1 mètre de diamètre intérieur à la base, et seulement 50 ou 60 centimètres au sommet. Sa hauteur est d'un mètre. Autour de cette cheminée on prépare le sol à la manière ordinaire, puis on trace autour d'elle un cercle à six pieds de sa base (fig. 5). C'est dans cet espace qu'on dispose la houille. Le premier lit doit être formé de gros morceaux, placés de manière à ménager des vides pour l'air. On recouvre ceux-ci de petits morceaux posés à plat, et on place sur cette couche un nouveau lit de houille en gros fragments que l'on recouvre à son tour de houille menue. On continue de la sorte jusqu'à ce que la meule soit construite (fig. 4, *h*, *h*). On recouvre alors toute la surface de la houille d'une couche de cendres ou de poussier qu'on a soin d'humecter pour lui donner de la consistance.

631. Ces préparatifs terminés on jette dans la cheminée du bois ou de la houille enflammée, le feu se communique bientôt dans toute la meule, et la fumée sort en colonne épaisse par l'orifice de la cheminée. A mesure que la couverture de cendres se fend on la répare avec des cendres mouillées toujours prêtes pour cela. Au bout de deux jours la carbonisation est terminée. On reconnaît qu'elle tire à sa fin à la disparition de la fumée qui est remplacée par une flamme bleuâtre. Lorsque celle-ci disparaît à son tour il faut éteindre le feu. Pour cela il suffit de fermer l'orifice de la cheminée au moyen d'un disque en fonte.

Il est évident que cette cheminée n'a pour objet que de rendre le tirage plus régulier et plus puissant. L'air qui s'en échappe est remplacé par celui qui traverse la meule dans tous les sens, en passant par les petites fentes de la couverte de cendres, puis au travers des couches de gros charbon, et enfin par les orifices ou évents de la cheminée elle-même.

632. Ce procédé de carbonisation est maintenant employé dans beaucoup d'usines, où on l'applique indistinctement aux houilles grasses ou maigres; mais on y a fait de légères modifications que l'on doit attribuer à la manière dont se comportent les diverses houilles. Ainsi, dans le Staffordsbire MM. de Beaumont et Dufrénoy ont vu que les ouvriers se contentaient de placer autour de la cheminée les plus gros morceaux de houille et les petits vers la circonférence. Ils allumaient le feu et recouvraient la meule de menue houille ou de menu coke pour modérer le tirage, en ayant soin de ménager quelques ouvertures pour donner accès à l'air. Quand la carbonisation est complète, on découvre le coke et on l'éteint en l'arrosant d'eau. On regarde la proportion d'eau employée à cet arrosage, comme ayant de l'influence sur la qualité du coke. Cette méthode est bien plus expéditive

que celle de Wilkinson, car le coke est fait en vingt-quatre heures ; mais aussi elle doit être un peu moins productive.

On obtient par ce système de carbonisation un peu plus de coke qu'au moyen des meules simples; le produit peut s'élever à 50 p. 100 de houille.

633. Tous ces procédés peuvent s'appliquer indifféremment, à de légères modifications près, aux houilles en gros fragments; mais il arrive très-souvent que la facilité qu'on éprouve à verser ces houilles dans le commerce, détermine les propriétaires d'usine à consacrer la mennaille seulement, à la préparation du coke. Dans ce cas, il serait impossible de faire usage de ces procédés, à cause du peu d'espace qui resterait dans la meule pour le passage de l'air nécessaire à la combustion. On peut pourtant y parvenir en disposant la meule de manière à y ménager des courants convenables. C'est ce que l'on a fait à l'établissement du Janon, près Saint-Étienne, où l'on a imaginé un procédé très-simple dont M. de Laplanche a fait connaître les détails. Il est évident, d'ailleurs, que ceci ne peut s'exécuter que sur des houilles collantes, dont les fragments sont seuls susceptibles de se réunir au feu, de manière à fournir du coke en morceaux volumineux.

Il ne faudrait pas imaginer toutefois qu'on obtiendra du coke d'égale qualité en employant du poussier au lieu de houille en morceaux. Il est évident que le premier doit contenir bien plus de matières terreuses que le second. Il suffirait pour le démontrer de rappeler les deux analyses suivantes de M. Guenyveau. Elles ont été faites sur des cokes préparés au Creusot avec la même houille. L'un provenait de houille en morceaux carbonisée en meules, l'autre de menuaille carbonisée au fourneau. (*Ann. des Mines*, n° 132, page 441.)

	Coke de grosse houille.	Coke de menuaille.
Carbone	96,7	89,24
Silice, alumine, chaux et oxide de fer	3,0	10,76
Soufre	0,3	0,09
	100,0	100,09

634. Au Janon la houille menue se carbonise en meules coniques ou prismatiques. Le choix entre les deux formes est déterminé par l'espace que l'on peut employer.

Les meules prismatiques peuvent avoir de 50 à 60 pieds de longueur sur 3 et demi de hauteur. La largeur est de 4 pieds à la base, et de 2 pieds seulement au sommet. Pour construire ces meules, on prend une planche *a* (pl. 5, fig. 6), on la pose sous une inclinaison convenable, en l'appuyant sur deux leviers en fer placés en dedans et enfoncés en terre. Cette planche forme l'un des petits côtés du prisme. Les côtés longs s'obtiennent en plaçant de nouvelles planches *b b b* contre celle-ci, et les fixant les unes aux autres au moyen de crochets. Enfin, pour soutenir, ces planches, on met de temps à autre en dedans, des leviers en fer enfoncés en terre. Quand les côtés longs ont 10 ou 12 pieds, on ferme provisoirement le prisme par une planche *c* semblable à la première.

Toutes ces planches sont percées de trous qui servent à passer dans l'espace vide, des pieux coniques destinés à former les canaux à courant d'air. Le système inférieur, passant par les trous *d d d*, se trouve représenté fig. 7. Il se compose d'un grand pieu parallèle aux grands côtés du prisme, et de pieux plus petits perpendiculaires à cette direction, et venant s'appuyer sur le pieu principal. Quand ces pieux sont placés, on verse dans la caisse une couche de houille.

Celle-ci a dû subir un mouillage préliminaire destiné à lui donner de la consistance. Pour cela, on l'étend sur une aire, on y ajoute de l'eau et on remue avec des râbles. Cette houille humectée est versée dans le prisme creux, étalée à la pelle, puis tassée fortement au moyen d'un large pilon. Lorsque la couche est parvenue à la hauteur des premiers pieux, on en établit une nouvelle rangée; mais ceux-ci sont verticaux et s'appuient sur les points *e e e*. Ils doivent former les cheminées de la meule. On les assujettit en formant autour de leur base un petit cône de houille bien tassée. Il est clair que ces pieux doivent dépasser un peu la hauteur du prisme. On s'occupe alors de la seconde rangée de pieux horizontaux. Ceux-ci, en raison de la situation des trous, doivent avoir une direction oblique pour aller s'appuyer sur les pieux verticaux. Leur disposition est représentée dans la fig. 8. On élève la houille jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à la hauteur de ce nouveau plan, puis on s'occupe de la troisième et dernière rangée de pieux horizontaux. Ceux-ci n'ont pas besoin d'être placés obliquement, et se trouvent disposés précisément comme la première rangée, à l'exception du grand pieu qui n'est plus nécessaire. On dispose seulement autant de petits pieux qu'il y a de trous, et ils vont s'appuyer directement sur les pieux verticaux. On achève alors de remplir ce prisme de houille.

Les pieux employés doivent avoir 3 à 4 pouces de diamètre, et ils doivent porter à l'extrémité extérieure un anneau qui sert à les retirer.

Quand le prisme est rempli de houille bien tassée, on retire ces pieux successivement; les pieux verticaux les premiers, puis les petits pieux de haut en bas. Un ouvrier peut enlever les petits; mais pour retirer les grands, il en faut plusieurs et quelquefois jusqu'à cinq ou six. On désassemble ensuite toutes les planches, et on s'en sert pour continuer la meule en suivant toujours le même procédé, jusqu'à ce qu'elle ait 50 ou 60 pieds de longueur.

635. Pour allumer la meule on forme de distance en distance de petits tas de houille d'un demi-pied de hauteur sur les trous supérieurs. Cette houille doit être en morceaux moyens, bien choisis et placés la pointe en bas pour laisser l'espace nécessaire au courant d'air. On place ensuite au milieu des tas quelques morceaux de charbon allumé, ce qui suffit pour embraser successivement toute la masse. Quand celle-ci est en feu, on la surveille pour empêcher les canaux de s'obstruer, ainsi que pour boucher avec du poussier toutes les fentes qui occasionneraient une combustion trop rapide.

Quelquefois avant d'éteindre la meule on fait arriver de l'eau dans les canaux inférieurs. On ne doit le faire qu'après que la flamme a cessé tout

à fait, quoique la masse soit encore incandescente. Au moment où cette vapeur traverse le coke, il apparaît de nouvelles flammes dues à la combustion des gaz hydrogène carboné et oxide de carbone formés par suite de la décomposition de l'eau par le charbon. En même temps, on sent une odeur d'ail très-prononcée.

Enfin on éteint la meule en la recouvrant de terre et bouchant les issues avec soin. L'opération dure de six à dix jours. La houille rend 50 p. 100 en coke de très-bonne qualité. Ce coke a toutes les propriétés physiques de celui qui provient des houilles en morceaux. Il est comme lui un peu boursouflé, en morceaux assez volumineux pour qu'on soit obligé de les rompre; il présente la forme de chou-fleur, l'éclat métallique, le ton gris d'acier, qui caractérisent les cokes de bonne qualité.

La consommation de houille pour allumer les meules est plus grande qu'on ne le présumerait d'abord. Elle s'élève à $\frac{1}{20}$ de la houille carbonisée. On peut éviter une partie de ce déchet en disposant les meules autrement; car lorsqu'on leur donne une forme conique, la dépense se trouve réduite à $\frac{1}{40}$ pour cet objet.

656. D'ailleurs il est facile de comprendre comment se font les meules coniques. La fig. 9 montre la disposition générale des planches, et la fig. 10 celle des pieux. Les meules coniques doivent avoir 12 pieds de diamètre à la base, 7 pieds de diamètre au sommet et 3 pieds et demi de hauteur. Elles contiennent 75 hectolitres de charbon ou 7500 kil.

Lorsqu'on a disposé les planches et qu'elles sont bien fixées, on plante au centre de la meule un pieu carré *a*, auquel viennent aboutir six pieux coniques *b b b*, placés à des distances égales. Mais comme chaque rangée de trous est de douze, il reste six trous libres, par lesquels on dirige des pieux plus courts *c c c*, qui viennent se réunir obliquement aux précédents.

On charge alors la houille jusqu'à 2 ou 3 pouces au dessus de ce système de pieux, puis on en établit un second, qui se dispose de même, mais dont les rayons ne sont pas au dessus de ceux du premier plan, comme la position des trous eux-mêmes suffit pour l'indiquer. On charge de nouveau en houille, on dispose le troisième rang de pieux à son tour, enfin on remplit la meule.

Comme le tirage exige plusieurs cheminées, on en pratique de plus petites, en plaçant sur le premier système de pieux, dans les points *m m m*, des pieux verticaux qui s'élèvent un peu au dessus du sommet de la meule.

L'arrachement des pieux se fait comme pour les meules prismatiques; la mise en feu s'effectue de même, ainsi que la conduite de l'opération.

657. Opposons maintenant à cette méthode simple et économique les procédés en usage dans quelques autres usines. On peut s'en former une idée générale d'après ce que nous avons dit de la fabrication du noir de fumée (455). Ce sont de même des fourneaux dans lesquels la combustion de la houille est incomplète.

L'un des procédés les plus simples est celui que lord Dundonnald intro-

duisit dans ses usines ; il consiste dans l'emploi d'un vaste four demi-sphérique, dont la sole est plate. On charge la houille par l'ouverture supérieure et on l'étale de manière à en mettre une épaisseur de cinq pieds sur le sol ; on ferme ensuite l'ouverture latérale avec des briques à claire-voie ; on allume la houille et lorsque les fumées cessent on bouche successivement les ouvertures, ménagées . soit à la porte , soit sur les parois même du four. Enfin quand on veut étouffer le feu on ferme l'orifice supérieur au moyen d'une plaque de fonte. Dans un four de 10 pieds de diamètre intérieur sur 8 d'élévation intérieure , on peut carboniser 9000 kilog. de houille en quarante-huit heures, durée de chaque opération. (pl. 5, fig. 11.) (V. *Ann. des Mines*, no 100.)

638. On s'est servi aussi d'un four à réverbère à double entrée (pl. 5, fig. 12 et 13). On chauffe le four au rouge, puis on nettoie l'une des moitiés de la sole, on la couvre d'une couche de houille menue de 6 pouces d'épaisseur et on ferme la porte. On en fait autant de l'autre côté, mais on laisse la porte un peu entr'ouverte de manière à permettre l'accès de l'air. Quand le feu est bien allumé, on ferme la porte, et au bout de six heures la carbonisation est terminée, en supposant que la sole ait 9 pieds de longueur sur 7 de largeur. On retire le coke qu'on éteint en l'arrosant ou qu'on laisse s'éteindre de lui-même après l'avoir étalé en couches peu épaisses sur le terrain, et on recharge le fourneau. Il est facile de voir que l'on peut accoler un grand nombre de ces fours, pour économiser les briques et la main d'œuvre. (V. *Ann. des Mines*, no 86, p. 102, et *Bull. de la Soc. d'encour.*, 1806 . p. 127.)

639. Dans ces deux procédés on peut s'arranger de manière à ne pas perdre le goudron qui se dégage avec les fumées. Pour cela il suffit de diriger celles-ci dans de longs tuyaux refroidis qui communiquent avec des réservoirs où le goudron se rassemble. Ces tuyaux vont se terminer dans des cheminées élevées qui entraînent les gaz. Mais il est important de ne pas échauffer ceux-ci jusqu'au rouge dans la cheminée, si on veut éviter des détonations toujours fâcheuses et quelquefois dangereuses. En effet ces gaz renferment beaucoup d'hydrogène carboné et de l'air, ce qui peut constituer un mélange détonant quand le hasard fait que ces deux gaz se trouvent en proportions convenables.

La houille ainsi traitée rend environ un dixième de son poids en goudron , dans les opérations en grand. Ce goudron distillé fournit une huile qui serait susceptible d'être utilisée dans l'éclairage au gaz. Sous ce rapport il est possible que dans les usines où se fabrique le coke, il y eût profit à ne pas perdre le goudron. Parmi les appareils susceptibles d'être employés à la production du coke sans perte de bitume, il est clair que celui dont M. La Chabeaussière fait usage pour la carbonisation du bois serait un des plus convenables.

640. Jetons maintenant un coup d'œil sur l'ensemble de ces procédés et sur leurs produits. Nous prendrons pour type de comparaison la distillation des houilles en vaisseaux clos. On trouve des résultats de ce genre dans le tableau des analyses de M. Karsten ; ces résultats indique-

raient une perte énorme qu'il ne faut pas regarder comme réelle pour la plupart des cas.

Les houilles à coke fritté rendent par la distillation à peu près huit centièmes de plus en coke que par la carbonisation en meules. Cette différence est insignifiante, car elle représente le charbon nécessaire pour effectuer la distillation. Il n'en est pas de même des houilles à coke boursouflé ; la différence peut s'élever de 15 à 20 p. 100 entre les produits obtenus par les deux procédés. Il est facile de s'en rendre compte, car d'une part le gaz hydrogène étant plus abondant, il se forme d'avantage de bitume et de gaz carburé, et de l'autre le coke étant plus poreux, il s'en brûle davantage pendant l'opération. On peut remédier en partie au premier de ces inconvénients en disposant la houille de manière à ce qu'elle commence à se carboniser par le haut, afin que les gaz dégagés par les couches inférieures soient brûlés et servent ainsi à la carbonisation des couches supérieures. Quant au second il ne peut se corriger qu'en redoublant de précaution dans la conduite des meules.

Du reste, il n'en est pas moins évident qu'il n'y aurait pas d'avantage à carboniser les houilles peu collantes dans des fourneaux ou des appareils distillatoires, tandis que pour les houilles qui le sont beaucoup ces appareils pourraient au contraire offrir des résultats dignes d'attention.

—

CHAPITRE VI.

Comparaison des divers combustibles entre eux.

641. Après avoir examiné les combustibles qui font l'objet des chapitres précédents, il ne sera pas inutile de revenir sur leur emploi comparatif. Rappelons d'abord les quantités de chaleur dégagées par chacun d'eux.

Matière employée.		Eau portée de 0 à 100°
1 kilog.	bois sec	36 kilogr.
Id.	bois tenant 25/100 d'eau	27
Id.	charbon de bois	75
Id.	houille grasse moyenne	60
Id.	coke tenant 15/100 de cendre	66
Id.	tourbe limoneuse	25 à 30
Id.	charbon de tourbe tenant 20/100 de cendres	63

642. Au moyen des tables précédemment données, il est facile de passer de ces poids aux volumes. Il suffira de multiplier les kilogrammes d'eau par le poids en kilogrammes des mesures dont on cherche la valeur. On forme ainsi le tableau suivant :

Matière employée.	Eau portée de 0 à 100°.
1 hectolitre charbon de bois de chêne ou hêtre	1875
1 id. de charbon de bouleau	1725
1 id. de charbon de pin	750
1 id. de houille	4800
1 id. de coke	1980
1 id. charbon de tourbe	5000
1 stère de chêne, hêtre ou bouleau en grosses bûches	12150
1 id. sapin en grosses bûches	8775
1 id. chêne ou tremble de charbonage	6075
1 corde de tourbe pesant 2000 kilogr.	50000

643. Connaissant les prix respectifs de chacun de ces combustibles, il sera facile d'en déterminer la valeur réelle à l'emploi. Ainsi on aura :

Matière.	Valeur.	Eau portée de 0 à 100° pour 1 franc.
1 hectolitre charbon de chêne.	4 fr.	460 kilogr.
1 hectolitre de houille.	4 fr. 40 cent.	1090
1 hectolitre de coke.	2 fr. 85 cent.	690
1 hectolitre charbon de tourbe.	5 fr.	600
1 stère bois de hêtre.	18 fr.	675
1 corde de tourbe.	15 fr.	3333

Il est bien clair que les données du second et du troisième tableau peuvent varier suivant les circonstances, et que dans tous les cas importants il faut les déterminer avec précision et refaire le calcul.

—

CHAPITRE VII.

Construction des fourneaux et appareils de combustion.

644. Les appareils employés pour élever la température de l'air de nos appartements, celle de l'eau ou des solutions aqueuses, enfin celle des corps solides que l'on veut porter à une température plus ou moins haute, doivent nécessairement varier beaucoup, quant à la manière d'utiliser la chaleur; mais la méthode propre à donner naissance à cette chaleur, se trouve soumise dans tous les cas à quelques conditions générales.

Dans un appareil de chauffage, quel qu'il soit, on distingue toujours trois parties principales : Le lieu où s'opère la combustion, c'est le *foyer*; l'orifice par lequel se dégagent les produits de la combustion, c'est la *cheminée*; enfin l'orifice par lequel arrive l'air nécessaire à la combustion. Quelquefois le foyer repose sur le sol, c'est le cas des cheminées d'appartement. Les cendres restent alors confondues avec le combustible lui-même. Souvent le foyer se trouve placé au dessus d'une grille, et les cendres tombent dans une cavité pratiquée au dessous, qui prend le nom de *cendrier*. Les combustibles qui s'enflamment facilement peuvent se brûler sans grille : tel est le cas du bois et du charbon de bois. Ceux qui ne brûlent qu'à l'aide d'une forte chaleur ne peuvent au contraire s'en passer : tel est le cas de la houille et du coke.

645. Les combustibles portés au rouge se maintiennent ordinairement dans cet état par leur propre combustion, et alors la masse en ignition rayonne une quantité plus ou moins grande de chaleur. En outre, la matière en brûlant se transforme en acide carbonique ou bien en eau et en acide carbonique qui entraînent une portion considérable de la chaleur développée. Enfin, le reste de cette chaleur se répand dans les parois de l'appareil même, et élève plus ou moins leur température; d'où l'on voit que pour tirer parti de toute la chaleur produite, il faut à la fois s'emparer de celle qui est entraînée par les gaz, de celle que le combustible perd par le rayonnement, enfin de celle qui est communiquée aux parois de l'appareil. C'est ce qu'on exécute dans les calorimètres ; mais dans les appareils de

chauffage on est toujours obligé de perdre une quantité notable de la chaleur produite, pour produire le tirage. En outre, la portion utilisée l'est tantôt par voie de communication, tantôt sous forme de chaleur rayonnante.

Ainsi, dans les poêles ordinaires, la chaleur est entièrement transmise par les parois de l'appareil.

Dans les anciennes cheminées d'appartement on n'utilisait qu'une portion de la chaleur rayonnante.

Dans les fourneaux à évaporation, la chaleur communiquée aux parois est généralement perdue; on met à profit seulement une portion de la chaleur rayonnante, et une portion de celle qui est entraînée par les gaz.

646. D'après cela, il est évident que dans toute espèce d'appareil à combustion, il faut fixer d'abord la quantité de chaleur qu'on doit laisser emporter par les produits gazeux, puis combiner l'appareil de la manière la plus favorable pour utiliser le reste. Il n'y a donc dans toutes ces constructions qu'une seule partie qui soit susceptible d'un examen général, c'est la cheminée. La manière d'utiliser la chaleur, devant nécessairement varier selon l'emploi qu'on en veut faire, il faudra étudier chaque système de fourneau en particulier. C'est ce que nous ferons en examinant les procédés des diverses industries qui nous restent à décrire.

647. Les cheminées ont pour objet d'emporter l'air qui a servi à la combustion, et de forcer une nouvelle quantité d'air pur à se verser dans le foyer. Le mécanisme au moyen duquel s'exécute cette double fonction est fort simple; on sait qu'un corps placé dans un milieu d'une densité différente de la sienne, tombe ou s'élève suivant qu'il est plus pesant ou plus léger que lui. La vitesse de sa chute ou de son ascension est d'autant plus grande que la différence de densité est plus grande elle-même. Concevons maintenant un tube vertical ouvert à ses deux extrémités et rempli d'air chaud. Celui-ci s'élèvera dans l'atmosphère par l'orifice supérieur, et sera remplacé par une colonne d'air froid qui pénétrera par l'orifice inférieur et viendra remplir le tube. S'il existe une source de chaleur constante, et que l'air soit échauffé à mesure qu'il pénètre dans le tube, il s'établira un courant d'air continuel; tel est le cas d'une cheminée quelconque. Le combustible placé à la base élève la température de l'air qui s'y trouve, celui-ci s'élance à mesure dans l'atmosphère, et il est remplacé par une nouvelle quantité d'air qui traverse le combustible, le brûle et se réchauffe avant de pénétrer dans la cheminée.

Il suffit de cet aperçu pour montrer que la cheminée exerce sur la combustion une influence très grande, et qu'il faut savoir approprier sa hauteur et son diamètre à la nature et à la quantité du combustible qu'on doit employer; mais comme les circonstances qui influent sur la vitesse de l'air dans une cheminée, tiennent toutes à des conditions purement physiques, nous nous bornerons à donner à la fin de cet ouvrage des tables qui indiqueront les rapports à observer entre la quantité de combustible et la hauteur ou le diamètre des cheminées, pour diverses températures moyennes de la colonne d'air. Nous donnerons en même temps

des formules générales, qui permettront de calculer ces dimensions, pour tous les cas non prévus dans les tables.

Quelquefois, au lieu d'employer une cheminée d'aspiration, on lance au contraire l'air sur le combustible, au moyen d'une machine soufflante. C'est ce qui arrive dans les fourneaux de forge, dans les hauts-fourneaux, etc. Ce système sera décrit dans la partie de cet ouvrage consacrée à la métallurgie.

On trouvera du reste toutes ces questions examinées avec les détails convenables dans l'excellent Traité de la chaleur, que M. Péclet vient de donner au public.

—

CHAPITRE VIII.

Éclairage au gaz obtenu par la distillation des matières grasses ou de la houille. Éclairage au gaz portatif.

648. Depuis l'invention des ballons, il est peu de découvertes qui aient fixé l'attention du public, autant que celle de l'éclairage au gaz; aussi, bien des discussions de priorité ont dû s'élever sur cette invention, qui en elle-même n'est qu'un résultat très-simple des découvertes chimiques du siècle dernier. On sait depuis longtemps, en effet, qu'il se dégage de la lumière dans la combustion de quelques-uns des gaz composés; mais ce ne fut que vers 1785 ou 1786 qu'un ingénieur français, nommé Lebon, eut l'idée d'appliquer cette lumière à des usages économiques; il employait les gaz provenant de la distillation du bois, il préparait ainsi du charbon de bois en vase clos, et de l'acide acétique, et il cherchait en même temps à mettre à profit la chaleur de ses fourneaux pour le chauffage des appartements. On voit que cette idée, dont l'inventeur n'avait pas sans doute saisi toute la portée, est devenue l'origine de deux arts remarquables la fabrication de l'acide acétique par la distillation du bois et l'éclairage au gaz. Mais le *thermolampe* de Lebon, appareil qui donnait à la fois de la chaleur et de la lumière, et qu'il voulait faire adopter comme meuble de ménage n'eut aucun succès, soit à cause de l'embarras qu'aurait occasionné son maniement, soit à cause de la faible lumière que procuraient ses gaz. Ceux-ci étaient nécessairement formés d'hydrogène demi-carboné et d'oxide de carbone, gaz fort peu éclairants.

Il s'écoula encore plusieurs années avant qu'on eût fait usage de cette découverte d'une manière un peu notable quoique Lebon eût indiqué la houille comme propre à remplacer le bois d'une manière avantageuse.

Depuis l'année 1800 jusqu'à 1805 et 1806, M. Murdoch ayant amené à un assez grand degré de perfection l'appareil propre à dégager le gaz, éclaira par ce procédé une partie des ateliers de MM. Watt,

Boulton et compagnie, près de Soho, et les filatures de coton de MM. Philips et Lée, de Manchester. A la suite de ces premiers essais, les propriétaires d'un grand nombre d'établissements adoptèrent ce nouveau mode d'éclairage qui s'étendit rapidement. Son usage, presque généralement introduit actuellement dans toutes les principales villes de l'Angleterre et du continent, est l'indice le plus certain des avantages de ce procédé.

On peut obtenir le gaz éclairant de diverses substances, et par des procédés différents; mais la houille et les huiles sont les corps le plus généralement employés pour se le procurer. La préparation du gaz de la houille offrant des difficultés qui ne se présentent pas dans la préparation du gaz de l'huile, nous commencerons par décrire l'appareil qu'on peut actuellement regarder comme le mieux approprié à la production des gaz qu'on retire de ce dernier corps, sans nous attacher à l'ordre chronologique. Le gaz de la houille a été préparé en grand, bien longtemps avant qu'on ait songé à décomposer les huiles elles-mêmes pour cet objet.

ÉCLAIRAGE AU GAZ DE L'HUILE.

649. Les matières grasses employées à l'éclairage ordinaire éprouvent dans la mèche une véritable décomposition qui les transforme d'abord en divers produits gazeux. Ceux-ci étant portés à une haute température avec le contact de l'air, prennent feu et produisent la flamme. Il est évident que rien n'empêche d'opérer la décomposition des matières grasses en vases clos, de recueillir les gaz et de les consommer pour l'éclairage en les enflammant à l'orifice de becs convenablement disposés.

Lorsque M. Taylor fit connaître cette méthode d'extraction du gaz, on éleva des objections fondées contre son invention. Si les hommes, disait-on, avaient connu d'abord l'éclairage au gaz, et que tout à coup on eût annoncé que l'on venait de découvrir le moyen de condenser ce gaz en un liquide huileux, ou même en une matière solide, cette découverte aurait été regardée comme une grande amélioration dans l'art de l'éclairage. En effet, sous ces deux formes la matière peut se transporter aisément, sans danger et sans appareil particulier; au moyen de lampes, on produit une flamme très belle avec le produit liquide; et le produit solide, façonné en bougie ou en chandelle, peut également servir à l'éclairage. Dans l'un et l'autre cas le volume de la matière est prodigieusement diminué, on n'a plus besoin d'appareils hermétiquement clos, les lumières n'ont plus une position fixe et déterminée dans l'appartement, il n'est plus nécessaire de construire à grands frais des gazomètres immenses, des conduits souterrains, etc.

A la vérité M. Taylor annonçait que l'huile transformée en gaz gagnait en pouvoir éclairant dans le rapport de 154 à 100; mais le raisonnement indiquait qu'il y avait erreur dans ce résultat, car on

ne peut jamais conduire la décomposition de l'huile avec assez de soin pour qu'il ne se dépose une certaine quantité de charbon et qu'il n'y ait par suite une diminution notable dans la quantité de matière combustible renfermée dans le gaz. Cette erreur, du reste, fut reconnue plus tard par MM. Payen et Bérard ; et aux objections citées plus haut, il faut ajouter encore qu'il y a toujours perte de lumière à brûler l'huile sous forme de gaz, au lieu de l'employer dans des lampes bien construites.

En dépit de tous ces raisonnements, l'établissement de M. Taylor eut un grand succès. La principale cause de ce résultat doit être attribuée à l'extrême sagacité avec laquelle toutes les parties de ses appareils furent conçues et exécutées. Le gaz préparé était le meilleur qu'on pût obtenir, les becs où il se brûlait présentaient les dispositions les plus favorables et réalisaient le maximum pratique de lumière. Enfin l'huile employée ne pouvait servir directement à l'éclairage ordinaire, car on consommait dans l'établissement de l'huile de morue dont l'odeur est trop forte pour qu'elle puisse être introduite dans les appareils destinés à l'éclairage des appartements de la classe aisée de la société. Ajoutons encore que l'éclairage des lampes en Angleterre est loin d'avoir atteint le degré de perfection qu'il présente en France, de manière qu'en effet les consommateurs gagnent à brûler la même quantité d'huile sous forme de gaz, au lieu de l'employer sous sa forme ordinaire.

650. Rien de plus simple d'ailleurs que la préparation du gaz de l'huile. On place dans un fourneau (pl. 16, fig. 1) un cylindre de fonte A rempli de fragments de coke ; on porte ce cylindre au rouge naissant. Un tuyau B amène l'huile dans cet appareil. Ce tuyau communique en effet avec un réservoir C contenant de l'huile maintenue toujours au même niveau, par le moyen du tube D dans lequel un robinet d'écoulement E amène une quantité d'huile proportionnelle à celle qui passe par le tuyau B. L'huile qui tombe dans la cornue est obligée de traverser tout le coke chaud ; elle se décompose en grande partie, se transforme en gaz et s'échappe par le tube F. Celui-ci revient dans le réservoir C, y plonge de quelques lignes dans l'huile, et le gaz dépose, en traversant ce réservoir, une portion de l'huile non décomposée qu'il avait entraînée. Enfin, le gaz passe dans le tube G qui l'amène dans le gazomètre. Ce tube doit avoir une double pente pour que le reste de l'huile entraînée puisse se déposer en route et venir se rassembler dans un réservoir I.

651. Le coke renfermé dans la cornue a pour objet de multiplier les surfaces chauffées, afin de faciliter la décomposition de l'huile. Il est évident, du reste, qu'il y a beaucoup de soin à prendre pour maintenir une température égale et convenable dans la cornue. Trop faible, elle laisserait passer une portion considérable d'huile non décomposée ; trop forte, elle produirait un dépôt de charbon en ramenant une partie des gaz à l'état d'hydrogène demi-carboné ou d'hy-

drogène libre. Quelque soin qu'on prenne, ce dernier effet se manifeste toujours en partie, et le coke employé ne peut guère servir que pendant quinze jours. Au bout de ce temps le dépôt de charbon en a obstrué les cavités, il faut le renouveler. D'ailleurs ce coke peut être employé comme combustible.

Les huiles ordinaires fournissent environ 830 litres de gaz par kilog.

652. Le succès de ces établissements dépend beaucoup du prix des huiles employées. Celles dont on fait usage en Angleterre sont très-favorables. Ce sont des huiles de poisson brutes qui ne pourraient avoir d'emploi avantageux. En France on s'est servi d'huile de graines également brute; on peut y substituer les huiles de téréhenthine, de naphte, etc. M. d'Arcet s'est servi de la matière grasse des eaux de savon qui ont servi dans les fabriques. On l'extrait en saturant la soude au moyen de l'acide sulfurique ou hydrochlorique; les corps gras contenus dans le savon se séparent bientôt et viennent surnager le liquide. Cette application mérite quelque attention de la part des nombreux fabricants de tissus qui emploient de grandes quantités de savon et qui trouveraient ainsi un débouché facile pour un produit perdu jusqu'à présent.

653. On a dans ces derniers temps proposé l'emploi des graines oléagineuses elles-mêmes, en remplacement des huiles. Cette idée n'a pas eu de succès et ne devait point en avoir. En effet, les transports étaient plus coûteux et l'on perdait le prix des marcs, ce qui compensait et au delà la différence de prix entre l'huile extraite ou non extraite. En outre, le ligneux des graines fournissait du gaz lui-même, mais pour cela il fallait élever la température, ce qui altérait la qualité du gaz de l'huile, et d'ailleurs le gaz fourni par le ligneux est de trop mauvaise qualité pour compenser la différence. Enfin les graines oléagineuses employées renferment toujours du soufre. Il se produisait donc de l'acide hydrosulfurique. En un mot, au moyen des graines, on obtenait un gaz qui n'avait aucun avantage sur celui de la houille, sans produire de coke qui forme l'élément le plus important de succès pour les fabriques de ce dernier.

ÉCLAIRAGE AU GAZ PAR LA HOUILLE.

654. Si la préparation du gaz de l'huile est simple, il n'en est pas tout à fait de même de celle du gaz de la houille. Les produits obtenus se compliquent de la présence de l'acide hydrosulfurique et de celle d'une grande quantité de goudron, qu'il faut séparer l'un et l'autre avec soin.

L'appareil actuellement en usage pour la production du gaz de la houille peut se subdiviser en sept parties. (pl. 16, fig. 2.)

1° Les *cornues a*, destinées a opérer la décomposition de la matière :

2° Le *barillet b b*, appareil qui fait fonction d'un flacon de Woulf.

Les tubes qui conduisent le gaz partant des cornues viennent plonger dans le liquide contenu dans le barillet. Par cette précaution, chaque cornue se trouve isolée du reste de l'appareil, de manière que les fuites, les interruptions de travail ou les accidents quelconques qu'elle peut éprouver, n'influent en rien sur l'ensemble. Le barillet est ordinairement placé immédiatement au dessus des cornues (fig. 7); quelquefois aussi il s'en trouve plus éloigné.

3° Le *condenseur*. Celui-ci est formé d'un système de tubes réfrigérants placés horizontalement ou verticalement, et arrosés d'eau froide. Ces tubes servent à condenser le goudron entraîné par les gaz. Celui-ci s'en écoule à mesure au moyen d'un tube *d d*.

4° Le *dépurateur*. C'est dans cet appareil qu'on débarrasse d'acide hydrosulfurique ou carbonique le gaz déjà privé de goudron. On employait autrefois pour cet objet des cuves à demi-remplies de lait de chaux, dans lequel on faisait plonger le tube conducteur du gaz; mais comme le lavage s'opérait mal à cause du peu de contact entre le gaz et la chaux, on y substitua divers systèmes de lavage qui avaient tous l'inconvénient d'établir une pression trop forte dans la cornue. On emploie maintenant deux caisses dans lesquelles on place un lit épais de foin qu'on a barbouillé de lait de chaux. Par cette heureuse disposition due à M. Bérard, le gaz traverse une couche de chaux humide, d'une surface immense, sans éprouver de pression. Le gaz entre dans le dépurateur par la partie inférieure, et en sort au contraire par la partie supérieure après avoir traversé toute la couche de foin.

5° Le *gazomètre*, grande cloche en tôle vernie, dans laquelle vient se rassembler le gaz épuré.

6° Les *tubes* partant du gazomètre et transportant le gaz au lieu de la consommation.

7° Enfin, les *becs* dans lesquels s'opère la combustion du gaz.

655. Ce qui précède suffit pour donner une idée de l'éclairage au gaz par la houille; mais il est nécessaire de développer maintenant chacune des parties qui composent cet art remarquable.

Nous avons déjà vu que la houille, exposée à une forte chaleur rouge dans un vase fermé ou dans une cornue, se décompose rapidement, en fournissant les produits suivants : du coke, du goudron ou de l'huile, de l'eau, de l'ammoniaque, du gaz hydrogène demi-carboné, du gaz hydrogène carboné et de l'oxide de carbone, gaz utiles à l'objet qu'on se propose, et en outre de l'acide carbonique qui ne peut servir à rien, de l'acide hydrosulfurique et du sulfure de carbone, qui sont très-nuisibles, puisqu'en brûlant ils donnent de l'acide sulfureux.

Les quantités relatives de chacun de ces corps sont très différentes, non-seulement à raison des variétés que présente la houille, mais encore d'après la température à laquelle s'opère la décomposition. L'expé-

rience a montré que la quantité d'huile ou de goudron, ainsi que celle du coke, est plus grande lorsque la température de la décomposition est basse, tandis que ces mêmes produits se forment en moindre proportion par une température élevée. Celle du gaz, au contraire, est plus grande à une température haute qu'à une température basse, c'est-à-dire qu'on obtient d'autant plus de gaz qu'il se produit moins de goudron. Les cornues dans lesquelles on distille la houille doivent donc être choisies de manière à pouvoir supporter une *forte chaleur rouge*, et doivent en outre être disposées de manière qu'on puisse exposer le plus complétement possible la matière qu'elles contiennent à cette haute température.

656. Lorsqu'une cornue remplie de houille est soumise à l'action de la chaleur, la décomposition commence naturellement dans les parties qui touchent aux parois, et il se forme bientôt une couche de coke dont l'épaisseur augmente continuellement. C'est au travers de cette couche que le calorique doit pénétrer pour atteindre les portions intérieures de la matière; et comme le coke est un assez mauvais conducteur de la chaleur, il en résulte qu'à mesure que la croûte de cette matière devient plus épaisse la production du gaz doit se ralentir.

Il est donc de la plus haute importance de donner aux cornues une forme telle, que l'épaisseur de la couche de houille soit peu considérable. On a essayé des cornues de formes très-variées, mais quelques-unes de ces formes, qui d'abord avaient semblé avantageuses, ont été rejetées plus tard. En général ces vases se sont trouvés d'autant moins convenables, qu'ils étaient plus éloignés des conditions nécessaires pour l'effet qu'on vient d'indiquer.

Dès l'origine de l'art on employa des vases de fonte, mais ces vases avaient alors une forme plus ou moins sphéroïdale analogue à celle d'une marmite ou d'une cornue ordinaire, ce qui rendait la charge et la décharge des appareils fort difficile (*Ann. des arts*, t. 48, p. 226). Plus tard on substitua des cylindres de fonte aux cornues, et ces cylindres conservèrent eux-mêmes le nom de cornues sous lesquels nous les désignerons toujours.

D'après ce que nous avons dit plus haut il est clair que la forme des cylindres est préférable à celle des marmites. Mais tout en adoptant la forme générale d'un tube, on a essayé de la modifier de diverses manières. Il faut observer, pour juger la valeur de ces modifications, que la dilatation de ces vases doit être bien uniforme, qu'ils doivent présenter une grande surface à la flamme, et qu'en outre, comme nous l'avons dit, la couche de houille doit s'y trouver aussi mince que possible. Il est facile d'après cela de voir qu'une cornue prismatique ne pourrait remplir la première de ces conditions, les angles offrant toujours plus d'épaisseur que les faces. Les cornues cylindriques ne vaudraient guère mieux, car elles ne réaliseraient ni la seconde, ni la troisième des conditions énoncées.

En France on donne aux cornues la forme d'un cylindre applati, dont la section serait à peu près elliptique. En Angleterre on préfère des vases dont la forme est elliptique aussi à la partie supérieure, mais dont la portion inférieure concave se reploie un peu en dedans, de manière à réduire d'autant l'espace vide de la cornue. Ces dernières doivent avoir quelques avantages sur les cornues elliptiques, en ce que la couche de houille y est moins épaisse, et en ce qu'elles peuvent résister à une pression plus forte. Le gonflement de la cornue qui s'opère plutôt en dessous qu'en dessus, tend plutôt, en effet, à boucher les fentes qu'à les ouvrir. On voit, dans les fig. 3, 4, 5 de la pl. 16, les diverses sections de ces cornues.

657. Les premières cornues cylindriques furent coulées d'une seule pièce, mais on s'aperçut bientôt que leur portion antérieure résistait beaucoup plus longtemps que le reste, et on fit des cornues de deux pièces. Fig. 6. La panse *a* de la cornue se compose d'un simple cylindre bouché par un bout et ouvert à l'autre. L'extrémité fermée porte une queue en fonte pleine, qui s'incruste dans la maçonnerie et sert à supporter la cornue. L'extrémité ouverte est munie d'un rebord plat et de deux oreilles destinées à recevoir des boulons. La tête de la cornue est ouverte aux deux bouts. D'un côté elle présente la même disposition que la partie ouverte de la panse. Les deux pièces peuvent ainsi s'appliquer l'une contre l'autre, et sont maintenues par des boulons fortement serrés. On remplit la fente avec le lut ordinaire de limaille de fer, de soufre et de sel ammoniac. Vers la partie antérieure de la tête se trouve le tube de dégagement pour le gaz. L'ouverture antérieure est taillée en biseau, pour recevoir un disque à bords légèrement coniques qui sert de bouchon. Celui-ci est fixé au moyen d'une vis qui passe au travers d'un écrou placé au milieu d'une barre de fer. Pour faciliter la charge et la décharge cette barre doit être mobile. On la fixe au point *b*, sur lequel elle doit tourner verticalement au moyen d'une charnière, et au point *c* elle est maintenue par une clavette solide. Pour charger ou décharger il suffit d'ôter la clavette et de desserrer la vis. La tige retombe et laisse l'ouverture de la cornue libre.

Les bords du disque qui sert à fermer la cornue doivent être lutés avec de la terre à chaque fois.

658. On place ordinairement dans chaque fourneau cinq cornues chauffées par trois foyers. On voit l'élévation d'un de ces fourneaux dans la pl. 16, fig. 7, et sa coupe dans la fig. 8.

Ces fourneaux sont en briques. Celles qui avoisinent le foyer doivent être très-réfractaires, car elles supportent une température élevée et continue.

Les cinq cornues sont placées dans un espace vide qui a la forme générale d'un four *e*, *e*. Au dessous se trouvent les trois foyers *f f f* munis de leurs cendriers *c c c*. Chacun d'eux lance sa flamme dans le four par des issues *m*,*m*,*m*; celle-ci, après avoir circulé autour des

cornues, s'échappe par les issues o, o, o, vient traverser l'espace vide $d. d$ au dessus de la voûte, et va se perdre ensuite dans la cheminée générale. Il est évident qu'on doit porter le plus grand suin dans le choix des briques pour la voûte $q\ q$, car c'est elle qui supporte en raison de sou isolement la température la plus élevée.

Les cornues sont fixées par leurs deux extrémités aux murs de devant et de derrière du fourneau. Rien n'empêche d'en enlever une ou deux sans déranger les autres, ce qui est un point très-important dans un système de travail qui doit être aussi rarement interrompu que celui-là.

La cheminée doit être commune à tous les fourneaux de l'établissement. Il faut donc que sa moindre section soit égale à la somme de toutes les conduites partielles qui viennent s'y rendre.

Après avoir décrit la construction de chaque four en particulier, il n'est pas inutile de considérer leur ensemble. Dans l'établissement pour l'éclairage de la ville de Glasgow, on a adopté une disposition fort commode : on a établi un appareil capable de fournir 50,000 pieds cubes de gaz en vingt-quatre heures. Les cornues, au nombre de vingt-cinq, sont disposées en rond autour d'une chiminée conique à laquelle aboutissent les foyers particuliers de chacune d'elles. L'aire du centre forme un réservoir pour les cendres des divers foyers qui y arrivent naturellement à raison de la pente donnée aux cendriers. Autour des cornues est un espace circulaire, destiné à la manœuvre pour leur service et celui des foyers. En dehors de ce cercle est le magasin de houille. Chaque fourneau est muni d'une cheminée particulière qui s'élève un peu dans l'intérieur du cône. Ces cheminées, ainsi que les fourneaux, étant indépendants du cône, on peut réparer chaque foyer et ses alentours sans toucher ni à la grande cheminée ni au foyer voisin.

659. *Barillets.* Cet appareil est si simple qu'il n'y a presque rien à ajouter à ce que nous en avons déjà dit. On le fait ordinairement en fonte.

On en voit les principales dispositions dans la fig. 7. Les tubes qui partent des cornues s'élèvent, puis redescendent et viennent plonger d'un pouce dans le liquide contenu dans le barillet. C'est la seule pression que les cornues aient à supporter. Au moyen de cette disposition toutes les cornues se trouvent isolées. La hauteur à laquelle se trouve la courbure donnée au tube conducteur est nécessaire pour produire au besoin une pression capable de contrebalancer celle qui serait exercée par le gazomètre. Quelque irrégularité qu'on puisse supposer dans les mouvements de celui-ci, il ne peut jamais arriver qu'il fasse refluer le liquide du barillet jusqu'au haut de la courbure. D'un autre côté, pour épargner aux cornues une pression inutile et pour débarrasser en outre le barillet du goudron qui s'y rassemble, on le munit d'un tube recourbé n, par lequel l'excès de liquide s'écoule constamment.

660. *Condenseur*. L'usage du condenseur est, comme nous l'avons indiqué, de débarrasser le gaz du goudron et de l'eau qui se sont volatilisés au moment de la décomposition. Il suffit pour cela de faire passer le gaz au travers de longs tuyaux de fonte entourés d'eau froide. Ces tuyaux doivent tous être légèrement inclinés. On place à la partie la plus basse un tuyau droit qui va plonger dans la fosse ou les liquides condensés doivent se rassembler. Pour éviter toute fuite de gaz, il faut que ces tuyaux plongent constamment de quelques pouces au moins dans le liquide.

661. *Dépurateur*. Le gaz étant débarrassé du goudron et de l'eau ammoniacale, il faut encore le priver d'acide hydrosulfurique. On peut assurer que jusqu'à présent on n'y est jamais complétement parvenu. De là l'odeur fétide qu'exhale le gaz quand il s'échappe sans être brûlé, de là l'odeur d'acide sulfureux qu'il répand souvent quand on le brûle. Il est possible qu'une partie de ces effets doive être attribuée à un peu de sulfure de carbone en vapeur; mais il est certain que, le plus souvent, le gaz livré au consommateur renferme assez d'acide hydrosulfurique pour noircir promptement les sels de plomb, effet que le sulfure de carbone ne produit pas. On ne connaît aucun moyen propre à débarrasser le gaz du sulfure de carbone, mais il en est beaucoup qui pourraient le priver de l'acide hydrosulfurique.

Jusqu'à présent on s'est borné à l'emploi de la chaux à l'état d'hydrate. Tous les essais qu'on a faits ont eu seulement pour but de mettre le gaz en contact avec la chaux, sans exercer de pression sur lui.

662. De tous les appareils, le plus simple est celui qui se trouve représenté en *mm*, fig. 2. C'est l'appareil de M. Bérard. Auparavant on faisait passer le gaz au travers d'un tube incliné, partagé par des demi-diaphragmes et traversé par une tige qui supportait des baguettes terminées en cuillère. Par le haut, l'on faisait arriver du lait de chaux, et par le bas, le tube recevait le gaz. La tige était animée d'un mouvement de rotation, et le lait de chaux, puisé d'abord par les cuillères, puis lancé sur les parois du cylindre, et tombant d'un diaphragme sur l'autre, se présentait en pluie à l'action du gaz. A la partie inférieure du tube se trouvait un tuyau de décharge qui amenait le lait de chaux dans un réservoir. En haut se trouvait un autre tuyau qui portait le gaz épuré au gazomètre. Pour économiser le moteur on substitua la chaux hydratée pulvérulente au lait de chaux, et on en remplit des vases que le gaz devait traverser; mais celui-ci se frayait des routes, et les surfaces de contact n'étant pas renouvelées, les portions de chaux qu'il rencontrait réellement se trouvaient bientôt saturées et inertes. M. Bérard modifia ce procédé d'une manière avantageuse en multipliant les surfaces de contact de l'hydrate, dont il saupoudrait du foin humide. Le passage du gaz devint plus facile au travers de cette espèce d'éponge, et la pression à peu près nulle. Depuis on a substitué au foin la mousse mêlée de chaux. Par ce moyen, employé généralement aujourd'hui, on fait une économie sur la

chaux ; l'épuration est meilleure, mais il s'en faut pourtant qu'elle soit complète, quoiqu'on emploie environ un hectolitre de chaux pour 10,000 pieds cubes de gaz.

663. Pour parvenir à une épuration convenable il faudrait séparer nettement les deux opérations. La préparation du gaz devant être faite à une très-faible pression, on devrait recevoir celui-ci dans un gazomètre particulier immédiatement après la sortie du condenseur. Ce gazomètre étant rempli on ferait passer le gaz au travers des épurateurs, d'où il arriverait dans un autre gazomètre.

Le gaz serait puisé dans le premier par des pompes qui le refouleraient dans le second en lui faisant traverser autant de couches de lait de chaux qu'il serait nécessaire. C'est ce qu'a fait M. d'Arcet à l'hôpital St-Louis. Seulement les pompes puisent directement le gaz dans les condenseurs, ou plutôt dans les cornues mêmes.

On a appliqué ce système en grand dans l'usine française; les pompes y sont remplacées par une vis d'Archimède, fig. 9, mise en mouvement par une machine à vapeur de deux chevaux. Ces dispositions permettent d'éviter la plus légère pression du gaz sur les cornues, et d'établir dans le gazomètre la pression nécessaire à son écoulement.

664. *Gazomètre.* C'est une grande cloche plongée dans un bassin rempli d'eau. Ce bassin peut être en bois si le gazomètre est très-petit; mais ces cuviers en bois, toujours sujets à fuir lorsqu'ils ne sont pas constamment pleins d'eau, sont d'ailleurs trop faibles pour résister à la pression de la grande masse de liquide nécessaire pour les gazomètres destinés à l'éclairage des villes. Les réservoirs en maçonnerie solide, bâtis sous terre, ont bien réussi, même dans les dimensions les plus grandes (voy. fig. 1.). A Paris, la compagnie française en a construit un de cent pieds de diamètre sur cinquante pieds de profondeur. En Angleterre, on préfère des bassins circulaires en fonte; ils sont formés de plaques assemblées avec des boulons. Ces réservoirs ont l'avantage de pouvoir être visités de tous côtés, ce qui permet d'en réparer les fuites à mesure qu'elles se manifestent. (*fig.* 2.)

Ces réservoirs présentent en France moins d'avantages qu'en Angleterre, soit parce que la fonte est plus chère, soit parce que les travaux de maçonnerie le sont moins.

665. Les gazomètres sont formés de plaques en tôle, d'une ligne d'épaisseur, assemblées à l'aide d'une clouure forte et serrée; pour les garantir de la rouille on les enduit à chaud d'une couche de goudron, qu'on renouvelle chaque année. Le gazomètre est toujours d'un poids si considérable, que s'il n'était pas équilibré par un contrepoids, le gaz pour y arriver aurait à vaincre une pression énorme, qui ne pourrait être supportée longtemps ni par les luts ni par les cornues.

666. Le mode ordinaire de suspension est représenté fig. 2. Il se compose comme on voit d'une chaîne glissant sur deux poulies de renvoi, et portant à son extrémité des poids de fonte en quantité convenable pour faire exactement équilibre au poids du gazomètre plongé dans l'eau : mais cet équilibre n'existerait plus si le gazomètre sortait de l'eau; la portion de métal qui passe dans l'air exercerait une pression plus grande qu'auparavant, et le déplacement de la chaîne changerait les conditions d'équilibre des deux portions du système.

Avec un peu d'attention il est facile de voir que ce déplacement de la chaîne peut fournir un remède assez simple aux variations de poids qu'éprouve la cloche. En effet, lorsque celle-ci sort de l'eau, son effort augmente d'un poids égal à celui de l'eau qu'elle déplaçait, et il diminue en même temps d'un poids égal à celui de la portion de chaîne qui est devenue horizontale. D'un autre côté l'effort du contrepoids est augmenté précisément de la quantité représentée par la portion de la chaîne qui a glissé sur la seconde poulie. L'équilibre persistera donc dans toutes les situations du gazomètre, si le poids de ces deux portions de chaîne, ou le double du poids de l'une d'elles, est égal au poids de l'eau déplacée par la portion du gazomètre qui est sortie de l'eau pendant leur mouvement. Ce qui revient à dire que le poids d'une portion quelconque de la chaîne doit être égal à la moitié du poids de l'eau déplacée par une zône du gazomètre de même longueur qu'elle.

C'est ce que l'on pratique en effet. Ces chaînes sont fort pesantes, mais leur usage est très-commode.

667. Ce moyen simple ne peut s'appliquer au gazomètre de la fig. 1. Ici, le réservoir est sous terre et on a voulu éviter que les supports destinés à recevoir les poulies sur lesquelles glisse le contrepoids ne fissent sur les parois de la fosse un effort capable de la détruire. On s'est donc arrangé pour que cet effort fût supporté en entier par le fond même du réservoir. Au centre de celui-ci s'élève une colonne creuse en fonte; elle porte à son sommet les poulies sur lesquelles glissent les chaînes destinées à soutenir le gazomètre, et la descente du contrepoids s'opère dans son intérieur. On voit que la cloche du gazomètre doit avoir elle-même une forme particulière. En effet, elle est percée d'un trou un peu plus grand que le diamètre de la colonne, et les bords de ce trou sont soigneusement cloués à un tube en tôle qui plonge dans l'eau dont la colonne est entourée. Ce gazomètre présente ainsi la forme d'un manchon dans l'épaisseur duquel le gaz serait reçu.

D'après cette disposition il est évident que le mouvement de la chaîne sur la poulie n'est pas égal au mouvement vertical de la cloche. La différence varie selon la position du gazomètre; elle est d'autant plus grande que celui-ci est plus élevé. Le poids de la chaîne ne doit donc pas être uniforme, si l'on veut qu'elle fasse toujours compensation à l'excès de poids que la cloche acquiert en sortant de l'eau.

Ces gazomètres sont plus économiques que les précédents, en ce

qu'on évite une charpente forte et coûteuse pour la suspension du contrepoids, et en outre en ce qu'il n'est plus nécessaire de construire un appareil destiné à maintenir le gazomètre dans la verticale, à mesure qu'il s'élève. Cette seconde charpente devient évidemment inutile, le gazomètre étant maintenu par la colonne de fonte centrale.

668. M. Gengembre avait proposé l'emploi d'un gazomètre à lunette, pour éviter celui de réservoirs dispendieux et profonds. On a récemment réalisé cette idée à l'usine royale de Paris. Ce gazomètre est représentée fig. 14. On voit qu'il est formé de plusieurs zônes égale entre elles et plus courtes que la profondeur de la fosse. Les zônes du gazomètre sont unies par des rigoles toujours remplies d'eau, qui empêche toute communication du gaz avec l'air extérieur. A mesure que l'appareil descend, les zônes se séparent l'une de l'autre, mais cette séparation ne commence qu'à partir du moment où la partie inférieure de chaque zône est arrivée dans l'eau.

Dans la même usine on a essayé de faire un contre-poids d'eau. C'est une caisse qui, étant remplie d'eau, fait équilibre au gazomètre supposé dans l'air. A mesure que celui-ci plonge, la caisse se vide et l'équilibre se maintient.

669. *Tuyaux de conduite.* On doit s'attendre à quelques détails sur le système des tuyaux qui conduisent le gaz dans les diverses ramifications qu'exige l'éclairage d'une ville. Pour la conduite du gaz, on emploie de préférence des tubes de fonte qu'on assemble avec soin, le gaz étant parvenu dans les maisons particulières, y est distribué par des tubes en plomb. On peut cependant construire des tuyaux en cuivre, fer-blanc, laiton, etc. Quant à la dimension à leur donner, on peut compter qu'un conduit de six pouces de diamètre, sous une pression d'un pouce d'eau, fournira passage à 6,000 pieds cubes par heure, en faisant une ample part à la résistance due au frottement.

670. Lorsqu'il s'agit de distribuer le gaz dans une grande ville, il est commode de placer l'appareil dans une situation centrale, parce que les tuyaux de distribution ayant moins de chemin à faire, pourront être de moindre dimension. Le plus souvent pourtant la production a lieu à l'une des extrémités de la ville, le choix de l'emplacement étant déterminé par son prix. Les canaux principaux de distribution doivent être d'un diamètre suffisant pour la transmission du gaz nécessaire à la consommation d'une nuit. Toutefois on peut diminuer notablement le volume, et par conséquent les frais d'établissement de ces conduits; et on peut arriver à une plus grande régularité de distribution, en disposant des gazomètres particuliers dans divers points de l'intérieur ou de l'extérieur de la ville, et en remplissant pendant le jour ces magasins de gaz. Ce procédé donnant beaucoup plus de temps disponible pour le passage du gaz du gazomètre principal dans les gazomètres auxiliaires, le diamètre des tuyaux de communication peut être diminué en proportion inverse du

temps de passage. Ce système de communication de gazomètre à gazomètre pourra fournir d'ailleurs des embranchements propres à des distributions particulières qui se trouveront sur le passage.

Ce système de distribution de gaz est celui qu'on a adopté pour l'éclairage de Glasgow. Le gaz est produit dans un seul établissement, situé presque hors des faubourgs. Là, se trouve un gazomètre qui contient 25,000 pieds cubes de gaz. Trois autres gazomètres de même volume sont établis dans divers quartiers. Il résulte de cette disposition que les conduits principaux sont d'un volume de moitié moindre que celui qu'exigerait un système dans lequel les gazomètres auraient été réunis et placés tous auprès des cornues.

671. On a observé plus haut qu'une pression égale à un demi ou un pouce d'eau est celle sous laquelle la combustion a le plus ordinairement lieu pour l'éclairage. Cependant ce ne sont pas là des limites fixes, ni peut-être les plus convenables. Il doit y avoir des modifications à cet égard lorsqu'il faut fournir, à partir du même gazomètre, du gaz à des becs dont les différences de niveau sont très-considérables; les pressions exercées par le gazomètre devront être inversement proportionnelles aux pressions de l'atmosphère respectivement sur chacun de ces becs.

672. Les tubes qui parcourent les rues doivent être placés assez avant en terre pour qu'ils ne soient pas soumis à des variations de température fréquentes ou brusques, capables de causer des dilatations ou des contractions trop grandes ou trop rapides dans les tuyaux.

Comme leur jonction doit être hermétiquement close, on y porte beaucoup de soin.

La fig. 10 représente deux tuyaux emmanchés l'un dans l'autre; l'un d'eux est terminé par une saillie circulaire *a a*, qui s'appuie dans la gorge de l'autre tuyau, au fond de laquelle on place un bourrelet de filasse goudronnée; les deux bouts de tuyaux sont sillonnés de cannelures circulaires. Ils portent quatre oreilles destinées à recevoir des boulons à l'aide desquels on comprime fortement le bourrelet de filasse; on lute ensuite avec de la terre le tour de l'ouverture laissée entre les deux bouts; on pratique un trou à la partie supérieure du lut, puis on y fait couler du plomb fondu qui remplit tout l'espace o o resté vide; on enlève la terre, et on comprime fortement l'anneau de plomb coulé.

Les tuyaux de distribution pour les maisons particulières sont en plomb, ils ont un diamètre de 6 à 9 lignes pour 6 ou 8 becs; mais en général il vaut mieux que le passage dans ces tuyaux soit plus large, car la lumière sera moins vacillante. On porte quelquefois jusqu'à 2 pouces le diamètre du tuyau principal de distribution pour un éclairage de 20 à 30 becs.

673. *Becs*. Le gaz étant parvenu au lieu de la consommation,

vient se rendre dans un bec tantôt simple, tantôt analogue pour la forme générale aux becs d'Argant.

Dans le premier cas, le tube à gaz se trouve terminé par une pointe mousse, percée d'un trou qui livre passage au gaz. A quelque distance de la pointe se trouve un robinet qu'on n'ouvre qu'au moment où l'on veut enflammer le gaz.

Quelquefois, au lieu d'un simple trou, on pratique une fente qui a l'avantage de donner une flamme plus large.

Ces dispositions ne sont guère employées que pour l'éclairage des rues, où il est plus avantageux de faire une économie sur les verres, que d'en faire une sur le gaz. Lorsque celui-ci est au contraire dépensé pour l'éclairage des maisons, il convient mieux de rendre la flamme fixe en l'enveloppant d'une cheminée de verre.

Le bec ressemble alors à celui d'une lampe d'Argant. Le tube conducteur du gaz est terminé par un anneau dont la face supérieure est formée par une lame d'acier percée de trous (*fig.* 15). Nous verrons plus loin quelles sont les conditions les plus convenables tant pour le nombre des trous que pour leur diamètre ; nous verrons aussi quel est le diamètre le plus favorable à donner à l'anneau et à la cheminée de verre (682).

674. Revenons maintenant sur la marche générale de l'opération.

Nous avons déjà signalé (611) les qualités qu'il faut rechercher dans les houilles destinées à l'éclairage. Nous devons ajouter seulement qu'une houille qui contient beaucoup de bi-sulfure de fer doit être rejetée, quelle que soit d'ailleurs sa composition. Toutes choses égales d'ailleurs, les houilles les moins sulfureuses doivent obtenir la préférence; il sera souvent nécessaire même de l'accorder à des houilles pauvres en hydrogène, par cela seul qu'elles renferment moins de sulfure de fer, si on ne peut leur comparer que des houilles très-riches en hydrogène, mais en même temps très-sulfureuses.

Dans la distillation en grand.

1 kilog.	de cannel-coal fournit.	320	litres de gaz.
1 Id.	de houille ordinaire anglaise. . .	230	id.
1 id.	de houille du nord de la France. .	210	id.

Mais ces quantités peuvent varier, soit par la durée de la distillation, soit par la température à laquelle on l'effectue.

675. Pour préparer le gaz, on porte d'abord les cornues au rouge cerise, en les chauffant soit au moyen de la houille, soit au moyen du coke. On charge la cornue qui peut en contenir 100 kilog., si elle a cinq pieds de long et quinze pouces de diamètre. Il faut étaler la houille dans toute la longueur du cylindre, en ayant soin qu'il reste partout l'espace vide nécessaire à la dilatation du coke. On remet le disque de fonte, après en avoir garni les bords de lut terreux, et on serre fortement la vis.

L'opération est abandonnée à elle-même ; elle doit durer six heures.

Il est évident qu'il faut maintenir pendant tout ce temps une température convenable. Si elle est trop basse, on obtient beaucoup de goudron et peu de gaz; si elle est trop élevée, on obtient beaucoup de gaz, mais il est formé d'une grande quantité d'hydrogène demi-carboné ou même d'hydrogène libre; il est donc à la fois très-léger et peu éclairant.

Quoiqu'on fasse, il se produit toujours du goudron. Celui-ci s'arrête soit dans le barillet, soit dans le condenseur, en même temps qu'une portion de l'eau formée ou volatilisée. L'acide hydrosulfurique, ainsi que l'acide carbonique, sont absorbés par la chaux, et enfin le mélange formé par le carhure d'hydrogène en vapeur, l'hydrogène carboné ou demi-carboné et l'oxide de carbone se rend dans le gazomètre.

Quand l'opération est terminée on desserre la vis et on frappe quelques coups sur le disque pour faire éclater le lut. Le gaz s'échappe par les fissures, on l'enflamme et on enlève l'obturateur. Au moyen de cette précaution, on évite la petite détonation qui aurait lieu au moment de la rentrée de l'air dans la cornue incandescente. On conçoit que tandis que la cornue est ouverte le barillet intercepte toute communication entre elle et le reste de l'appareil; on arrache le coke au moyen d'un ringard, on l'étale promptement sur le sol, où il ne tarde pas à s'éteindre; on remplit de nouveau la cornue et on recommence.

La décharge et la charge d'une cornue ne doivent pas durer plus de deux ou trois minutes.

Un hectolitre de houille rend à peu près $1^{h},4$ de coke et exige $0^{h},7$ de ce même coke pour sa distillation, en supposant qu'elle dure six heures seulement.

Le gaz et le coke non consommé forment seuls les produits vendables de ces usines. En effet, le goudron est à peu près sans emploi; on s'en sert pour produire du gaz en le soumettant à une chaleur rouge après en avoir humecté des fragments de coke que l'on jette dans les cornues. Les eaux qui se condensent avec le goudron sont un peu ammoniacales, mais trop peu pour donner lieu à une exploitation profitable. Enfin la chaux qui a servi à débarrasser le gaz des acides n'est d'aucun emploi.

676. *Composition du gaz.* Elle varie suivant la nature des matières employées à le produire, selon la température à laquelle il s'est formé, et quand c'est du gaz de la houille, suivant la période de l'opération à laquelle il a été recueilli.

Le gaz de l'huile se compose des carbures d'hydrogène découverts par M. Faraday, d'hydrogène carboné et demi-carboné, d'oxide de carbone, d'hydrogène libre et d'un peu d'azote. Sa densité est variable; mais lorsqu'il est bien préparé elle doit être égale à celle de l'air, ou au moins de 0,8 à 0,9.

La table suivante en offre quatre exmples. Le nº 1 et le nº 2 ont été préparés à une température rouge, le nº 3 à la température la plus basse qu'on puisse employer pour la décomposition de l'huile. Ces gaz avaient été préparés en petit par M. Henry. Le nº 4 provenait de l'établissement de M. Taylor à Londres, où l'on prépare le gaz avec de l'huile de morue.

Le gaz absorbé par le chlore est un mélange indéterminé de carbures en vapeur et d'hydrogène carboné.

Numéros.	Densités.	100 VOLUMES							
		Consomment oxigène.	Produisent acide carbonique.	Contiennent					
				Gaz absorbé par le chlore.	Hydrogène demi-carboné.	Oxide de carbone.	Hydrogène.	Azote.
1	0.464	116	61	6	28.2	14.1	45.1	6.6
2	0.590	178	100	19	32.4	12.2	32.4	4
3	0.758	220	130	22.5	50.3	15.5	7.7	4
4	0 .906	260	158	38	46.5	9.5	3	3

Il semble au premier abord que la densité et la composition du gaz de l'huile devraient être à peu près constantes, puisque la matière employée est toujours la même et que l'opération ne présente pas de variations dans les diverses époques, comme cela a toujours lieu pour la houille. Nous voyons par la table précédente que la densité est en rapport assez constant avec la composition pour qu'elle puisse servir de mesure pour juger de la qualité générale d'un gaz éclairant. Or, il résulte des expériences et des rapprochements faits par MM. Christison et Turner que les gaz de l'huile préparés en grand peuvent offrir des densités variables entre 0,674 et 1,110; mais généralement pourtant entre 0,8 et 0,9.

Ces variations tiennent à la température à laquelle s'effectue la décomposition. Lorsqu'elle est basse, les carbures d'hydrogène se forment en plus grande quantité, ainsi que l'hydrogène carboné. Lorsqu'elle est élevée, ce sont au contraire l'hydrogène demi-carboné et l'hydrogène libre qui deviennent prédominants. Il y a alors dépôt de charbon dans les cornues. Il est évident que le pouvoir éclairant du gaz diminue en même temps. Dans le gaz d'une densité de 0,8 à 0,9 les carbures d'hydrogène entrent pour 18 ou 20 pour 100 en volume.

677. Quant au gaz de la houille, il est bien plus variable encore. Sans parler de l'acide hydrosulfurique ou de l'acide carbonique qu'il

pent contenir, il suffira de s'arrêter à l'examen des portions que la chaux n'absorbe pas. En voici un exemple : Un gaz de la houille médiocre contient encore 2 ou 3 pour 100 de carbure d'hydrogène en vapeur.

Numéros.	Densité.	100 VOLUMES		Contiennent					
		Consomment oxigène.	Produisent acide carbonique.	Gaz absorbé par le chlore.	Hydrogène demi-carboné.	Oxide de carbone.	Hydrogène.	Azote.
1	0.650	217	128	13	82.5	3.2	0	1.3
2	0.620	149	106	12	72	1.9	8 8	5.3
3	0.630	196	108	12	58	12.3	16	1.7
4	0.500	166	93	7	56	11	21.3	4.7
5	0.345	78	30	0	20	10	60	10

Le premier et le plus important des résultats consignés dans ce tableau, c'est que la valeur du gaz décroît à mesure que la distillation s'avance. En effet, les gaz provenaient tous de la distillation en grand du cannel-coal; les nos 1, 2 et 3 ont été pris successivement, pendant la première heure de la distillation, le no 4 cinq heures après, et le no 5 dix heures après.

Les divers gaz, avant d'être analysés, ont été dépouillés de l'acide carbonique ou hydrosulfurique qu'ils contenaient, au moyen d'une dissolution de potasse.

On voit en outre d'après ces nombres, que le gaz extrait de la meilleure houille ne peut guère avoir pour densité que 0.6, densité qui est celle du plus mauvais gaz de l'huile; mais il est évident que si, au lieu de prendre successivement des portions de gaz à mesure de la distillation, on eût pris le mélange de toutes ces parties dans le gazomètre, on aurait eu une densité moyenne de 04 à 05 environ; mais l'objet principal de ce tableau est de montrer que la teneur du gaz en hydrogène carboné ou carbure d'hydrogène en vapeur s'élève à mesure que sa densité s'accroît, ainsi que cela s'observe dans le gaz de l'huile. Pour le gaz de la houille, on pourra donc aussi juger approximativement la qualité, en examinant la densité.

678. Cette densité varie de 0,4 à 0,65 pour le gaz pris dans le gazomètre. Il y a ici un calcul à faire que le gaz de l'huile ne présente pas. Pour ce dernier, il paraît évident que le fabricant doit chercher à augmenter sa densité, dût-il en obtenir moins. Le pouvoir éclairant en est tellement augmenté qu'on ne peut présumer que le consommateur trouve rien à dire, si on diminue proportionnellement le diamètre des becs, en lui fournissant toujours la même lumière.

Pour le gaz de la houille, le calcul est plus compliqué. Il s'agit de savoir si, dans l'usine, on a plus d'avantage à prolonger le chauffage des cornues pour en extraire tout le gaz bon ou mauvais, qu'à le borner au temps pendant lequel se dégage le gaz de bonne qualité, c'est-à-dire pendant les six premières heures. Cela dépend nécessairement de la facilité qu'on trouve à se défaire du coke. Il y a un rapport entre le prix local du coke et celui du gaz dont il faut se rendre compte d'abord; puis, il est facile de décider s'il vaut mieux vendre le coke qui serait brûlé pendant deux ou trois heures de chauffage, que de s'en servir à extraire le gaz qui se produirait pendant cette dernière époque de l'opération. Quand le gaz se vend cher et le coke bon marché, comme en Angleterre, il faut prolonger la distillation. Quand au contraire le gaz est à bas prix et le coke cher, comme à Paris, il faut l'abréger.

679. L'analyse du gaz de l'éclairage exige des calculs compliqués qu'on exposera plus tard d'une manière générale.

S'il est vrai que, généralement parlant, les gaz les plus denses sont les meilleurs, néanmoins il faut observer que cette règle n'est pas invariable et qu'elle n'offre d'ailleurs aucun rapport simple, même quand on compare des gaz de même origine. A plus forte raison, s'ils proviennent de substances différentes, devrait-on se garder de rien inférer de précis de la simple comparaison des densités.

680. *Pouvoir éclairant.* Cette valeur se détermine par le procédé connu de la comparaison des ombres. Nous allons comparer le gaz de la houille et de l'huile entre eux, puis avec les autres lumières artificielles.

Le gaz de l'huile éclaire mieux que celui de la houille, cela est incontestable; mais leurs variations respectives sont si grandes, que les auteurs qui se sont occupés de les comparer ont trouvé des rapports tout à fait différents. Le pouvoir éclairant du gaz de la houille étant pris pour unité, celui de l'huile pourrait être égal à 2, 2 1/2, 3, 3 1/2, et même 4. Ces différences énormes peuvent aussi tenir, en partie du moins, au mode de combustion du gaz, comme on le verra plus loin.

MM. Christison et Turner estiment d'après leurs propres expériences que les pouvoirs éclairants de ces deux gaz, en supposant que la combustion s'effectue pour chacun d'eux sous les conditions les plus favorables, sont à peu près dans les rapports suivants :

	Gaz de la houille.	Gaz de l'huile	Rapport du pouvoir éclairant.
Densité. . . .	0 659.	0.818.	100 : 140
Id. . . .	0,578.	0,910.	100 : 225
Id. . . .	0,605.	1,110.	100 : 250

Ils présument que le rapport de 1,4 pourrait se trouver en effet, si la densité du gaz de l'huile était égale à 1.1, et celle du gaz de la houille à 0,4 seulement. On voit d'après ces résultats, qu'en effet les deux gaz, suivant leurs qualités respectives, peuvent bien offrir tous les rapports ci-dessus mentionnés entre les limites de 1 : 2 et 1 : 4; mais comme il est rare que le gaz de la houille s'élève à la densité exprimée par les nombres du tableau, il n'est pas sans intérêt de joindre ici les rapports du pouvoir éclairant du gaz de l'huile avec un gaz extrait d'une houille de qualité moyenne.

	Gaz de la houille.	Gaz de l'huile.	Rapport du pouvoir éclairant
Densité. . . .	0.407.	0,940.	100 : 354
Id.	0.429.	0,965.	100 : 356

Ce sont là probablement les nombres qui s'appliquent le mieux aux produits d'un travail en grand, en faisant usage de houille grasse ordinaire, et non pas de cannel-coal, qui peut seul fournir des gaz d'une haute densité.

La meilleure manière de comparer deux gaz consiste à rendre les lumières égales et à déterminer exactement la dépense pour le même temps. Le rapport du pouvoir éclairant est évidemment inverse de celui du gaz consommé.

681. Les gaz de la houille et de l'huile de qualité moyenne, comparés avec une lampe à huile, donnent les résultats suivants. On suppose que l'huile est brûlée dans une lampe de Carcel, et que la lumière est la même dans les trois cas.

Durée de l'éclairage.	Consommation.
1 heure. . . .	42 gr. d'huile.
1 heure. . . .	106 à 110 litres gaz de la houille.
1 heure. . . .	28 à 30 litres gaz de l'huile.

Nous donnerons plus tard le moyen de comparer ces trois modes d'éclairage avec les autres. Nous nous contenterons d'observer ici que la consommation du gaz par un bec ordinaire, étant à l'heure de 138 litres pour le gaz de la houille, et de 38 pour celui de l'huile, les lumières qu'ils produisent sont à celle d'une lampe de Carcel brûlant 42 gr. d'huile à l'heure, dans le rapport de 100 : 127, ou à peu près d'un quart en sus. La lumière d'un pareil bec de gaz équivaut à celle de 12 chandelles de 6 à la livre et à celle de 9 bougies de 5 à la livre, à peu près.

682. *Forme et disposition des becs.* Tous ce qui regarde cette partie des appareils doit être calculé d'après les observations si importantes de M. Davy sur la nature de la flamme. On a mis quelque-

fois en doute qu'un gaz chauffé au rouge pût devenir lumineux. Mais la flamme de l'hydrogène qui est sensible quoique très-faible et celle de l'oxide de carbone sont là pour prouver le contraire ; toutefois, il n'en reste pas moins certain qu'un gaz pur en brûlant développe généralement une lumière extrêmement faible.

Il faut donc chercher ailleurs la source du pouvoir éclairant des gaz, et on la trouve dans un phénomène accidentel qui se réalise pour tous ceux qui sont doués d'une grande faculté lumineuse. Certains gaz en brûlant donnent naissance à des produits solides, d'autres étant chauffés au rouge se décomposent et laissent en dépôt un corps solide qui en faisait partie. Ces corps solides, portés à une température rouge, émettent une grande quantité de lumière, tant qu'ils n'ont pas perdu cette forme.

683. On peut démontrer ce principe de bien des manières. D'abord en comparant entr'eux le pouvoir éclairant des gaz. L'hydrogène phosphoré, l'hydrogène carboné occuperont le haut de l'échelle, puis viendront l'hydrogène demi-carboné, le cyanogène, l'oxide de carbone, puis enfin l'hydrogène. Or, ce dernier en brûlant ne peut donner naissance à aucun corps solide, tandis que l'hydrogène phosphoré produit de l'acide phosphorique qui se trouve subitement échauffé au rouge. L'hydrogène carboné et tous les composés analogues étant portés à une haute température se décomposent en charbon et en hydrogène ou hydrogène demi-carboné. Le charbon déposé momentanément devient lumineux, mais à mesure qu'il se brûle lui-même la flamme perd de son éclat. Ce dépôt de charbon, indiqué par le raisonnement, peut être démontré par l'expérience. Il suffit pour cela de placer transversalement une toile métallique au milieu de la longueur d'une flamme de bougie ou de gaz, pour voir apparaître une fumée épaisse et noir au dessus de la toile. Le phénomène n'aurait pas lieu ou du moins serait peu prononcé, si l'on coupait la flamme près de sa base dans la partie bleue.

Vers la base d'une flamme ordinaire s'opère donc la combustion d'une portion du gaz ou de la vapeur qui la produit, ainsi que la décomposition d'une portion de ce gaz ou de cette vapeur. Vers le milieu, la combustion continuant, la décomposition se trouve plus complète, beaucoup de charbon est déposé, la lumière est très-vive. Vers le sommet, le charbon et le reste du gaz ou de la vapeur se brûlent complétement et la lumière est faible.

Si on pouvait conserver quelques doutes sur le rôle des corps solides dans la flamme, il suffirait pour les dissiper de placer un morceau de platine ou un brin d'amianthe dans un jet enflammé de gaz hydrogène. Ces corps solides prennent un éclat éblouissant au milieu d'une flamme qui par elle-même est à peine visible.

684. Par ces divers résultats il demeure démontré que dans l'éclairage ordinaire, la flamme doit son éclat à un dépôt de charbon qui

s'opère dans son intérieur, par suite de la décomposition du gaz ou de la vapeur qui la produit.

Mais il est évident aussi que ce charbon ne pourra contribuer à l'éclat de la flamme qu'autant que sa température sera très-élevée. Ce qui revient à dire, qu'il faut que le composé brûlé renferme une proportion convenable d'hydrogène, qui peut seul développer par sa combustion la haute température nécessaire pour amener au rouge blanc les molécules de charbon, en supposant que la combustion ait lieu sur de petites masses et au moyen de l'air ordinaire.

Quant à ce qui concerne les rapports de la flamme avec l'air, il est clair aussi que l'air doit être en quantité suffisante pour opérer la combustion de tous les produits, mais qu'un excès est nuisible, soit parce que la flamme en est refroidie, soit parce que la combustion totale est trop prompte. Par le manque d'air on aurait une combustion imparfaite, et par suite une température peu élevée, ce qui nuirait à l'éclat de la flamme et en outre donnerait de la fumée.

On peu donc dire que le maximum de lumière correspond à peu près au point où la flamme se trouve très-près de donner de la fumée, et qu'elle diminue dès qu'on le dépasse dans l'un ou l'autre sens.

Du reste on ne peut guère éviter l'un ou l'autre de ces défauts; car si d'un côté il est nécessaire que le charbon se dépose, de l'autre il convient aussi que sa combustion soit vive et rapide pour qu'il contribue de son côté à élever la température de la flamme. Comme les moyens qui facilitent le dépôt nuisent à la combustion, et que ceux qui rendent la combustion plus complète nuisent au dépôt du charbon, il est évident que ce sujet ne peut être étudié avec profit que par la voie de l'expérience.

Relativement au gaz, trois circonstances peuvent influer sur l'intensité de sa flamme. La forme et la dimension de la flamme elle-même, la disposition du bec et la forme de la cheminée. Nous allons examiner ces divers points en prenant pour base les expériences de MM. Christison et Turner.

685. Le seul point qu'il y ait à considérer dans la flamme c'est sa longueur. Elle a la plus grande influence sur la quantité de lumière obtenue, et celle-ci augmente dans un rapport bien plus grand que la dépense du gaz. C'est ce que prouvent les résultats suivants, obtenus avec un simple jet de gaz de la houille.

Longueur de la flamme	2 pouces	3 p.	4 p.	5 p.	6 p.
Lumière obtenue	55,6	100	150.6	197.8	247.4
Dépense en gaz	60,5	101,4	126,3	143,7	182,2
Lumière obtenue, pour la même dépense	100	109	151	150	150

D'où il suit qu'avec la même quantité de gaz de la houille on peut obtenir des quantités de lumière représentées par 2 et 3, suivant que la flamme à 2 ou 5 pouces de hauteur. Au dessus de 5 pouces on ne gagne plus rien.

Avec un simple jet de gaz de l'huile les résultats sont les mêmes.

Longueur de la flamme	1 pouce	2 p.	3 p.	4 p.	5 p.
Lumière	22	65,7	96,5	141	178
Dépense	33,1	78,5	90	118	153
Lumière obtenue pour la même dépense	100	122	159	181	174

L'augmentation est encore de 2 à 3 entre le jet de 2 pouces et celui de 4 pouces, mais il paraît qu'au-delà de ce poiut, il n'y a plus rien à gaguer pour le gaz de l'huile.

686. Ce qui se passe dans un simple jet se reproduit d'une manière plus intense encore dans les becs d'Argant. On en trouve la preuve dans les résultats suivants, obtenus avec un bec percé de cinq trous et alimenté par du gaz de la houille d'une densité de 0,605.

Hauteur de la flamme	1/2 pouce	1 p.	2 p.	3 p.	4 p.	5 p.
Lumière	18,4	92,5	260	309	332	426
Dépense	83,7	148	203	241	265	318
Lumière obtenue pour la même dépense	100	282	560	582	582	604

Ainsi la quantité de lumière devient sextuple, si au lieu d'une flamme d'un demi-pouce ou brûle le gaz avec uue flamme de 3 ou 4 pouces. Mais au dessus le bénéfice est faible.

Les mêmes résultats se reproduisent avec le gaz de l'huile. Le gaz pesait 0,910 et le bec employé avait 15 trous.

Hauteur de la flamme	1/2 p.	1 p.	1 1/2 p.	2 p.	2 1/2 p.
Lumière	31,4	153	241	377	435
Dépense	97,4	173	216	255	288
Lumière obtenue pour la même dépense	100	276	317	460	472

On ne put élever davantage la flamme, parce qu'elle commençait à fumer au dessus de deux pouces et demi.

687. Ces faits singuliers peuvent pourtant s'expliquer aisément à l'aide des principes énoncés plus haut. Quand on augmente la longueur d'un simple jet de gaz, la flamme s'amplifie nécessairement, et alors, par rapport au volume du gaz, il se trouve réellement une moindre surface de contact avec l'air environnant. De même dans les becs d'Argant, quand la flamme est courte, le courant d'air est assez rapide pour que la combus ion soit complète, avant que le dépôt de charbon puisse avoir lieu.

Pour un bec de gaz d'un calibre donné, il y a donc toujours une longueur de flamme qui fournit le maximum de lumière, et cette longueur ne peut être altérée sans inconvénient, si on ne modifie pas en même temps le courant d'air. Il ne serait pas impossible d'ajuster au robinet, qui sert à régler le jet de gaz, une plaque glissante qui élargirait ou retrécirait convenablement l'ouverture du courant d'air

à mesure qu'on voudrait ouvrir ou fermer le robinet pour augmenter ou diminuer la lumière.

688. Le diamètre des trous par lesquels le gaz s'échappe mérite aussi une grande attention. En effet le même diamètre ne peut convenir également au gaz de l'huile et à celui de la houille ; et pour l'un ou l'autre de ces gaz il faut observer en outre que si le jet est simple la température sera moins élevée que s'il est multiple, et que par conséquent le diamètre de l'ouverture ou la grosseur du jet devra, toutes choses égales d'ailleurs, être plus forte.

MM. Christison et Turner admettent que pour brûler le gaz de la houille en simple jet, le diamètre de 1/28 de pouce est le plus convenable. Pour le gaz de l'huile d'une densité de 0,944, l'orifice ne doit avoir que 1/45 de pouce. On perd de la lumière si on diminue l'orifice, et en outre le bec à l'inconvénient de s'éteindre par la plus légère agitation de l'air.

Dans les becs d'Argant les orifices doivent décroître non-seulement avec la qualité du gaz, mais encore avec le nombre des trous. La perte est plus grande avec des trous trop étroits qu'avec ceux qui sont trop larges. Voici les résultats : les trous étaient percés dans un cercle de 3/10 de pouce de rayon.

Nature du gaz.	Densité du gaz.	Nombre des trous.	Diam. des trous. Fract. de pouce.	Lumière. produite.
De la houille	0.600.	10.	1/32.	maximum.
De l'huile	0.900.	15.	1/50.	maximum.
Id.	0,680.	15.	1/40.	id.
Id	id.	15.	1/50.	perte de 6/100.
Id.	id.	15.	1/50.	perte de 18/100.
Id.	id.	15.	1/60.	perte de 59/100.
Id.	0,778.	15.	1/40 ou 1/50.	maximum.
Id.	id.	15.	150.	perte de 11/100.
Id.	id.	15.	1/60.	perte de 20/100.

Le point le plus important consiste à rendre tous les diamètres égaux dans les becs d'Argant. En effet lorsqu'il s'y rencontre des trous plus larges que les autres, ils donnent de la fumée, quand les plus petits fournissent assez de gaz ; à leur tour ces derniers donnent trop peu de gaz, si les grands sont réduits au point convenable. C'est le cas d'une mèche de lampe ordinaire qui serait coupée en biais, au lieu d'être parfaitement horizontale.

689. La distance des trous est aussi un point de haute importance dans les becs d'Argant. Si les jets s'unissent, la lumière augmente dans un plus grand rapport que la dépense. Ainsi en comparant la lumière obtenue par un simple jet avec celle qui se produit dans un bec d'Argant, on trouve que dans les circonstances les plus favorables pour chacune d'elles, elles sont dans le rapport de 100 à 150. Ce rapport est le même pour le gaz de l'huile et celui de la houille. Cet avantage ne s'obtient qu'autant que les trous sont assez rapprochés pour se réunir.

Voici le résultat d'expériences faites avec des becs de 3/10 de pouce de rayon garnis de trous de 1/50 de pouce de diamètre. Dans chacun d'eux la flamme était disposée pour donner le maximum de lumière.

Bec à	8 trous	10 trous	15 trous	20 trous	25 trous.
Lumière	360	380	371	409	382
Dépense	367	318	296	289	275
Lumière obtenue pour la même dépense.	98	118	132	141	139

La distance la plus avantageuse pour des trous de 1/50 de pouce de diamètre est donc de 9/100 de pouce. Dans ces conditions, quelque courte que soit la flamme, fût-elle à peine visible, elle forme un anneau uniforme dans lequel on ne distingue aucun jet. Cette remarque peut servir de règle pratique dans la construction des divers becs. Mais comme dans un éclairage public les conditions de pression varient sans cesse, pour éviter la fumée qui résulterait d'une augmentation subite de dépense dans le bec rapproché d'un autre bec qu'on éteindrait tout d'un coup, il faut laisser quelque latitude et prendre 12/100 de pouce pour la distance des trous. En général dans l'éclairage public il faut toujours se résoudre à brûler le gaz avec perte, par la raison que nous venons de donner.

690. Quand on brûle le gaz de la houille, les proportions les plus favorables sont de 1/32 de pouce pour le diamètre des trous, et de 16 à 18/100 de pouce pour leur distance.

691. Le nombre des trous d'un bec détermine son diamètre, puisque nous connaissons la distance de ces trous entre eux. Ainsi, pour le gaz de l'huile, on aura pour des trous de 1/50 de pouce placés à 12/100 de pouce de distance les uns des autres, les diamètres suivants :

Nombre des trous.	Diamètre du bec.
10.	4/10 de pouce.
15.	6/10
20.	8/10
25.	1 pouce.

Et pour le gaz de la houille, en supposant le diamètre des trous de 1/32 de pouce et leur distance de 16/100 de pouce.

Nombre des trous.	Diamètre du bec.
6.	3/10 de pouce.
10.	5/10
15.	8/10
20.	1 pouce.

La longueur du bec doit être de 1 pouce et 1/2 à 2 pouces et son épaisseur de 1/10 de pouce environ.

692. La cheminée n'exerce peut-être pas autant d'influence sur les becs de gaz que sur la flamme des lampes à huile ; cependant il faut porter une attention convenable dans le choix. Celui-ci est déterminé par une considération fort simple. En effet, la cheminée,

outre qu'elle rend la flamme tranquille, anime la combustion en augmentant la vitesse de l'air autour de la flamme. Or, il est évident que, si la flamme nue brûle sans fumée, l'addition de la cheminée ne pourra pas augmenter sa lumière. Pour que la cheminée de verre soit utile, il faut donc qu'elle soit nécessaire ; c'est-à-dire, que le nombre ou la distance des trous ainsi que le diamètre de l'ouverture pour le courant d'air intérieur déterminent la disposition qu'il convient d'adopter pour la cheminée.

Si par la combinaison de ces diverses parties on est parvenu à se procurer une combustion complète de gaz, la cheminée doit être très-large, afin qu'elle exerce peu d'influence sur le tirage. Il y aura toujours à perdre, à réduire son diamètre; car en rendant la combustion plus vive, on diminuera le dépôt de charbon, d'où dépend l'éclat de la lumière. C'est ainsi qu'on peut expliquer comment on a pu trouver quelque avantage dans l'emploi de l'appareil de M. Bourguignon (fig. 16, pl. 16). Cet appareil consiste en un entonnoir placé au dessus du bec de gaz, et terminé par un tuyau qui redescend en serpentant jusqu'à deux ou trois pieds au dessous de la flamme. L'air qui a traversé le bec étant obligé de passer au travers de ce tube sinueux, en sens contraire du tirage naturel, éprouve une grande perte de vitesse, et l'activité de la combustion se trouve par là diminuée. Il est évident que c'est une manière bien incommode de corriger un vice de construction dans le bec, et qu'il serait infiniment préférable de remédier à l'excès de tirage, soit en rétrécissant l'ouverture de l'air au dessous du bec, soit en rétrécissant la cheminée au dessus de la flamme. L'appareil de M. Bourguignon ne peut donc jamais être utile, si l'on a donné l'attention convenable aux proportions du bec, et il n'acquiert quelque intérêt que comme un moyen assez simple d'essayer les becs. Il fera fumer ceux qui sont bien construits, et augmentera la lumière de ceux qui le sont mal, c'est-à-dire de ceux qui brûlent aussi bien à flamme nue qu'à flamme renfermée dans un verre, et pour lesquels d'ailleurs on a adopté une cheminée assez étroite, pour que le tirage en soit trop accéléré.

695. On trouve dans le tableau suivant, les diverses dimensions qui procurent le maximum de lumière pour chaque bec ; mais il est nécessaire de remarquer qu'à mesure que le nombre de trous augmente, l'économie et l'éclat de la flamme augmentent aussi. En effet, la quantité totale de lumière est la même, mais la première flamme du tableau a deux fois plus de surface que la dernière, c'est-à-dire qu'à surface égale, celle-ci donne deux fois plus de lumière que l'autre.

Nombre des trous.	Diamètre du verre.	Hauteur de la flamme.	Couleur de la flamme.
8 à 10. . .	15/10 de pouce. . .	4 pouces.	Vacillante, rayée de bleu.
15. . .	15/10.	3 1/2. .	Tranquille, unie, d'un éclat semblable à celui des étoiles.
20. . .	12/10.	2 1/4. .	
25. . .	1 pouce. . . .	2 pouces.	La plus brillante possible.

La cheminée est supposée haute de 6 pouces pour tous ces cas.

Malheureusement ces diverses conditions ne peuvent se réaliser que dans des expériences de recherche. Les moindres modifications dans le courant d'air ou dans le jet du gaz font fumer les flammes à 20 et 25 trous. Une compagnie publique doit donc s'arrêter à 15 trous pour les becs de 6/10 de pouce de diamètre. Quant à ce qui concerne le diamètre des cheminées de verre, en combinant les résultats de toutes les expériences précédentes, MM. Christison et Turner admettent que pour les cheminées de 6 pouces de hauteur, les diamètres doivent être de 8/10, 12/10, 13/10 et 15/10 de pouce pour des becs de 3/8, 5/10, 6/10 et 9/10 de pouce de diamètre.

694. *Question économique.* Elle est si compliquée que nous serons obligés de diviser la discussion en plusieurs points.

1° L'éclairage au gaz de la houille est-il préférable à l'éclairage à l'huile?

2° L'éclairage au gaz de l'huile est-il préférable à l'éclairage à l'huile?

3° L'éclairage au gaz de la houille doit-il être préféré à l'éclairage au gaz de l'huile?

Sans prétendre qu'on puisse donner une réponse définitive et valable sur chacune de ces questions, il est néanmoins possible de trouver dans l'ensemble des considérations déjà énoncées quelques moyens de les résoudre approximativement.

Sur la première question, il faut distinguer les grands établissements des petits. Il faut tenir compte du prix de la houille, de celui du coke et de la facilité d'écoulement de ce dernier produit dans les circonstances où doit se trouver l'usine.

695. Nous allons présenter les comptes de deux établissements en y ajoutant quelques réflexions.

Compte de l'éclairage au gaz du charbon, dans l'usine royale de Paris. — 2,400 becs.

Depenses.			
Capital d'établissement 1,200,000 f.	fr.		
Intérêt des fonds à 5 p. 100 par an.	60,000	»»	
Matière première, houille (dite griseuil fine forge gailleteuse) 2,295,000 k. à 4 fr. 40 c. l'hectolitre de 80 k.	126,222	»»	
Combustible (moitié du coke obtenu) 20,081 hect à 2 fr. 85 c.	57,230	80	fr. 340,053
Main d'œuvre.	50,000	»»	
Frais génér. { Administration 25,000 fr. 20 c. ; Menues dép. . 20,000 fr. ; 45,000 fr. 20 c. } . . .	45,000	20	
Recettes.			
Lumière, 2,400 becs à 93 fr. 90 c. par année.	225,360	»»	
Coke, 40,161 hectolitres combles, à 2 fr. 85 c.	114,461	60	fr. 344,632
Cornues vendues comme vieille fonte. . . .	3,600	40	
Goudron.	1,200	»»	
Bénéfice net, intérêts payés.			fr. 4,579

Le chiffre du bénéfice serait tout à fait changé si on adoptait, comme il est nécessaire pour toutes sortes d'usine, un intérêt du capital plus fort. En le mettant à 8 pour 100, on pourrait en regarder le taux comme assez modéré encore, et alors on aurait :

Dépenses. .	376.000
Recettes. .	344.000
Perte. . .	32,000

C'est là probablement la véritable position des établissements de ce genre à Paris. S'ils paient seulement l'intérêt à 5 pour 100, ils préparent pour l'avenir une perte réelle, quand il deviendra nécessaire de renouveler les grands appareils.

Compte de l'éclairage de l'hôpital Saint-Louis. — 320 becs.

Dépenses.

2000 hectolitres, charbon de Saint-Étienne distillé à 4 fr. 67 cent.	9340 fr.
1121 Id. charbon du Creusot pour le chauffage, à 4 fr. 20 cent.	4708
2 ouvriers à 2 fr. par jour.	1460
1 cornue neuve, déduction faite de la vieille.	350
Réparation des fourneaux.	150
Entretien et réparation des conduits	200
Chaux.	50
Intérêt à 8 p. 100 d'un capital de 40,000 fr.	3200
	19,458 fr.

Recettes.

714,521 pieds cubes de gaz, qui à 4 pieds 1/2 cubes à l'heure équivalent à un bec brûlant pendant 168,080 heures, payées chacune 5 centimes.	8,404 fr.
2,800 hectolitres coke à 2 fr. 85 cent	7,980
504 id. poussier de coke à 1 fr.	504
	16.888 fr.
8128 kilogr. goudron estimés à 25 cent.	2,032
	18,910 fr.

La perte est donc de 2.570 fr. quand on suppose que le goudron n'est pas employé, et elle devient de 548 fr. seulement quand on admet qu'il est tout placé au prix moyen de 25 cent. Mais cette dernière supposition est-elle bien admissible, quand on voit figurer seulement pour 1,200 fr. de goudron dans les recettes de l'usine royale, qui d'après cette hypothèse aurait dû en produire et en vendre huit fois plus que l'hôpital Saint Louis, c'est-à-dire pour 16.000 fr.?

Le compte précédent a été publié dans les *Ann. de chimie*, t. 15, p. 402, mais j'ai dû lui faire subir quelques modifications. J'ai estimé le gaz en lumière payée ce qu'elle coûte maintenant, et j'ai ramené le prix du coke à ce qu'il valait à l'usine royale en 1825, afin de rendre les deux comptes comparables.

696. Revenons maintenant sur l'ensemble de ces deux comptes. Au prix actuel du gaz, il y a perte, soit qu'on suppose qu'il est question d'un établissement d'éclairage public comme l'usine royale, soit qu'on admette qu'il s'agit d'éclairer à 5 cent. par bec et par heure un établissement particulier.

La question serait tout autre si le consommateur payait la lumière ce qu'elle vaut. En effet, M. Bérard, en comparant la lumière produite par un bec de gaz à celle qu'on obtient au moyen d'une lampe à double courant, s'est assuré qu'à prix égal, celle du gaz était double de l'autre. Ce qui revient à dire que le bec de gaz devrait se payer 10 cent. à l'heure.

A l'hôpital Saint-Louis la comparaison fût encore plus favorable, et elle mérite d'être rapportée, car ce n'est plus ici le résultat d'une expérience en petit, c'est le travail d'une année réelle.

En retranchant de la dépense. . . .	19,458 fr.
Le prix du coke. . . .	8,484
On a le prix réel du gaz. . . . soit	10,974

Ce gaz a servi à l'éclairage de 520 becs, qui ont remplacé 127 lampes, occasionnant une dépense de 8,000 fr. par an, en huile ou entretien. On estime que l'hôpital est trois fois mieux éclairé qu'il n'était, ce qui revient à dire que pour 10,974 fr. on obtient en lumière de gaz l'équivalent de 24,000 fr. en lumière d'huile.

Ainsi quand on fait le gaz pour sa propre consommation, on peut réellement y gagner, mais quand on se soumet aux chances de la concurrence et au caprice des acheteurs, il n'y a probablement qu'à perdre, puisqu'il faut le céder au prix de 5 cent. Pour produire un bénéfice réel, il faudrait que ce prix fût de 7 à 8 centimes.

Dans l'état actuel de la fabrication et de la vente du gaz de la houille, il y a donc bénéfice à le consommer et perte à le produire. Mais scientifiquement, l'éclairage au gaz de la houille doit être considéré comme préférable à celui de l'huile en nature, puisqu'en faisant même une large part au bénéfice des usines, la même quantité de lumière coûte moins. Ainsi l'usine royale ferait un bénéfice annuel de 200,000 fr. si on lui payait la lumière qu'elle fournit en réalité.

D'un autre côté, si on envisage la question dans l'état où elle se trouve sous le point de vue purement commercial, on sera conduit à conclure qu'un établissement de cette espèce ne peut prospérer à Paris, qu'autant que son capital et ses frais généraux restant tels qu'on les a admis pour l'usine royale, sa production alimenterait 4 ou 5,000 becs.

697. Voyons maintenant si les usines à gaz de l'huile se trouvent dans des conditions plus favorables. C'est ce qui peut sembler douteux, même quand on admet que l'huile transformée en gaz donne à peu près autant de lumière que si on l'avait brûlée à l'état d'huile ; car au premier abord on est frappé des conditions défavorables dans lesquelles on se place. En effet, il faut monter un appareil coûteux, dépenser chaque jour du combustible pour produire le gaz, enfin payer une main d'œuvre et un entretien de cornues ou de tuyaux et de robinets assez considérables.

Mais si, d'un autre côté, on observe que la main d'œuvre et l'en-

tretien sont à peu près les mêmes que ceux qu'exige un éclairage par des lampes, il ne reste plus qu'à comparer l'intérêt de l'appareil, le prix de l'huile et celui du combustible qu'il consomme, avec l'intérêt du prix des lampes et la valeur de l'huile qu'elles brûlent.

Quand on a 200 becs au moins à alimenter, et que l'huile qu'on décompose ne coûte que le tiers de celle qu'on brûlerait, il y a bénéfice et on obtient une lumière bien plus belle. Voici le compte à peu près : je suppose 200 becs brûlant 4 heures par jour et consommant 40 litres de gaz par heure, pendant 300 jours d'une part, et de l'autre 200 lampes consommant 30 gr. d'huile par bec et par heure.

Gaz.		Lampes.	
18,000 kil. huile à 45 c.	8100 f.	7200 kil. à 1 f. 40 c.	10,080 f.
Chauffage.	1000	Mèches.	300
Intérêt de l'app. à 10 p. 100.	1500	Intérêt des lampes à 10 p. 100. . . .	300
	10,600		10,680

Le prix est peu différent; mais si l'on représente par l'unité la lumière des lampes, celle du gaz le sera par 2 1/2, ce qui revient à dire qu'on aura par le gaz pour 20 ou 25,000 fr. de lumière.

698. Comparons enfin l'éclairage au gaz de l'huile avec celui au gaz de la houille. Le premier convient seul aux établissements particuliers, et le second probablement convient seul aussi aux grandes usines. En effet, dans les petits établissements on doit éviter de porter trop haut les frais de construction, et surtout de se mettre dans le cas d'employer beaucoup de main d'œuvre ou d'avoir à surveiller chaque jour des opérations compliquées. Dans les grands établissements qui ont l'éclairage pour but spécial, tous ces inconvénients disparaissent. Du reste, voici le calcul comparatif :

1 kilog. houille produit 200 litres de gaz.
1 kilog. d'huile produit 800 litres de gaz, dont la lumière équivaut à 2800 litres de gaz de la houille.
1 kilog. d'huile équivaut donc à 14 kilog. de houille.
Mais 14 kilog. de houille coûtent. . . . . 75 cent.
Dont il faut soustraire le prix de 1/8 d'hectol. de coke. 35 cent.
Reste. . . 40 cent.

1 kilog. d'huile ne doit donc pas coûter plus de 37 centimes, en supposant qu'il faut 3 centimes de houille pour en opérer la décomposition.

A ces conditions, l'huile serait préférable, parce qu'elle exige des appareils moins coûteux et moins de main d'œuvre, mais dès que son prix s'élève vers 50 centimes, le bénéfice résultant de ces deux considérations doit disparaître, ou à peu près.

ÉCLAIRAGE AU GAZ PORTATIF.

699. Les principaux inconvénients que présente l'éclairage ordinaire au gaz ont été levés par le système qui nous reste à décrire. En effet, la nécessité d'établir des conduits immenses pour transporter

le gaz au lieu de la consommation entraîne les établissements dans des frais ruineux, et d'un autre côté la libre communication de chaque bec avec le gazomètre laisse au consommateur une latitude complète qui lui permet de brûler le gaz en trop grande quantité à la fois, ou même d'en brûler pendant un temps plus long que ne le porte son marché.

Enfin les becs sont nécessairement fixes ou du moins ne peuvent avoir que des mouvements peu étendus.

Tous ces inconvénients disparaissent dans l'éclairage portatif. En effet, on prend un cylindre, on le remplit de gaz que l'on comprime à 30 ou 40 atmosphères, et on ferme le robinet. Ce cylindre, mis en communication avec un bec d'Argant, laisse dégager le gaz, qu'il renferme, dès qu'on ouvre le robinet ; on allume le jet, et la flamme ne s'éteint qu'au moment où le gaz restant dans le cylindre, ne possède plus un excès de pression relativement à l'atmosphère.

700. Ce simple énoncé suffit pour montrer les difficultés de cet art; nous allons indiquer comment on les a résolues.

Un bec de gaz de la houille brûlant 8 heures consomme 1,120 litres de gaz, et, en supposant qu'on le comprime à 32 atmosphères, le réservoir aura 35 litres, dimension énorme encore.

Un bec de gaz de l'huile brûlant 8 heures ne consommera que 320 litres de gaz au plus, et si l'on suppose aussi une compression égale à 32 atmosphères, le récipient se trouvera réduit à 10 litres.

Dans l'éclairage portatif, il est donc indispensable d'employer le gaz de l'huile, si on veut réduire les récipients à une dimension convenable. Avec un réservoir de 3 ou 4 litres on peut se procurer une lumière égale à celle d'une bonne lampe d'Argant pendant 6 ou 8 heures.

701. Voyons maintenant comment on parvient à se procurer les récipients eux-mêmes. On les fait tantôt en cuivre rouge de 1 ligne 1/4 à 1 ligne 1/2 d'épaisseur, tantôt en bonne tôle de 1 ligne à 1 ligne 1/4. Leur forme est celle d'un cylindre terminé par deux calottes hémisphériques maintenues au moyen d'une clouure serrée. Pour plus de sûreté même, la clouure est étamée extérieurement. Les récipients portent un robinet qui sert à introduire le gaz ou à le fournir au bec ; on essaie leur résistance en y comprimant de l'eau jusqu'à 60 atmosphères. Tous ceux où il se manifeste un suintement doivent être rejetés, et à plus forte raison ceux qui se déchirent, ou dont les clouures cèdent. Quoique l'effet de cette épreuve, où la pression est courte, ne puisse être comparé complétement à celui qui a lieu lorsque le cylindre, rempli de gaz, se trouve soumis à une pression continue, néanmoins il n'y a pas d'exemple d'explosion.

702. La pompe à comprimer le gaz exige quelques dispositions particulières ; on la voit représentée fig. 12 de la pl. 16. Elle se compose d'un corps de pompe horizontal, dans lequel se meut le piston A. Le corps de pompe communique avec une cavité B, qui est remplie

d'huile, ainsi que l'espace vide qu'on aperçoit entre le piston et les parois du corps de pompe. Le tube C communique avec le gazomètre où l'on puise le gaz, et le tube D avec le récipient qu'il s'agit de remplir. Deux soupapes *m n* sont adaptées à ces tubes. Lorsqu'on retire le piston, il se fait dans la cavité B un vide égal au volume du piston, la soupape *n* s'ouvre et laisse entrer un volume semblable de gaz. Quand on repousse le piston, cette soupape se ferme, l'autre s'ouvre à son tour, et le gaz est refoulé dans le récipient. L'huile entraînée se dépose dans la boule *a*; au moment du refoulement, toute la cavité B se trouve remplie d'huile, de manière qu'à toute époque de l'opération, le vide opéré par le piston est complet, ce qui n'aurait évidemment pas lieu si on se servait d'une pompe ordinaire. Alors, en effet, il reste toujours un peu de gaz dans le corps de pompe, même quand le piston est à la fin de sa course; et lorsque le gaz est déjà fortement comprimé dans le récipient, cette portion peut devenir suffisante pour remplir le tiers, la moitié ou même la totalité du corps de pompe, au moment où celui-ci sera mis en rapport avec le gazomètre qui lui envoie du gaz à la pression ordinaire. L'effet de chaque coup de piston se trouvera donc réduit d'un tiers, de la moitié, et pourra même être totalement annulé. C'est ce qui a eu lieu quelquefois lorsqu'on se servait de pompes ordinaires, fig. 11, qui sont maintenant abandonnées.

Dans les premiers temps du travail, l'huile absorbe beaucoup de gaz, mais une fois saturée, elle n'agit plus.

703. Les robinets ont offert de grandes difficultés aussi. On a vainement essayé divers systèmes; le gaz s'échappait toujours. Celui auquel on s'est arrêté paraît assez simple; on le voit représenté dans la fig. 15, pl. 16. L'extrémité A se visse sur le réservoir, et l'autre sur le tuyau qui conduit le gaz au bec à alimenter. Le tube A B communique avec une cavité hémisphérique à laquelle aboutit aussi le tuyau C D; cette cavité est formée par une pièce OO entrant à vis dans la pièce principale. Voici maintenant le mécanisme du robinet : en *m n* se trouve une disque annulaire de cuir gras sur lequel s'appuie la pièce OO. Entre le cuir et cette pièce se trouve une lame circulaire d'acier flexible *c d*; au centre de celle-ci on place une goutte d'étain fondu qui correspond à l'orifice du tuyau A B. A la face opposée de la lame d'acier on voit une vis E qui, en s'appuyant sur le disque d'acier, le repousse vers l'orifice du tube A B et applique ainsi la goutte d'étain sur lui. Quand on desserre la vis, l'élasticité de la lame d'acier la ramène au point où elle était d'abord, la goutte d'étain se sépare de l'orifice, et le passage du gaz devient libre du tube A B au tube C B. Lorsqu'on serre le robinet, ce passage est au contraire intercepté. Ces robinets ont résisté à une épreuve qui en garantit la bonté : des vases où ils étaient ajustés ayant été remplis sous une pression de 60 atmosphères, n'ont rien perdu pendant dix jours.

704. On remarque enfin qu'à mesure que le récipient qui fournit le

gaz aux becs se vide, la vitesse du gaz diminue, et par suite, sa quantité ainsi que la hauteur de sa flamme. On est donc obligé d'ouvrir le robinet de plus en plus, pour maintenir la flamme à la hauteur convenable. C'est un inconvénient, surtout lorsque l'on veut appliquer le gaz comprimé à l'éclairage de becs placés un peu haut. On a cherché à l'éviter de diverses manières : la plus simple consiste à placer un petit gazomètre intermédiaire entre le réservoir et le bec à alimenter ; le gaz, en arrivant dans ce gazomètre, en soulève la cloche ; celle-ci est maintenue par une chaîne qui passe sur une poulie fixée à la tête de la vis E ; la chaîne est terminée par un contre-poids Quand le gaz arrive en trop grande quantité dans le gazomètre, celui-ci s'élève et la vis se serre à mesure, en sorte que l'espace de passage diminue et l'arrivée du gaz se ralentit. Dans le cas où le gaz arriverait trop lentement, la vis se desserrerait, et le passage étant agrandi, la quantité de gaz augmenterait. Il est évident que si ces mouvements sont bien combinés, l'écoulement pourra devenir régulier et constant ; car il ne dépendra plus que de la pression qu'on aura donnée au gazomètre et ne pourra du moins varier que dans de faibles limites.

705. L'écomonie qu'on peut espérer de ce genre d'éclairage est loin d'être évidente : elle revient à peu près à celle qu'on pourrait attendre, en remplaçant par des porteurs d'eau, les tuyaux principaux de conduite que l'on établit à grands frais dans toutes les villes.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE

DES

MATIÈRES CONTENUES DANS LE 1er VOLUME.

INTRODUCTION.

LIVRE PREMIER.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE VI.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

CHAPITRE IX.

CHAPITRE X.

CHAPITRE XI.

CHAPITRE XII.

CHAPITRE XIII.

CHAPITRE XIV.

LIVRE DEUXIÈME.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE VI.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

